

SÉRIE A, N° 3316

N° D'ORDRE :

4188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL BILLY

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET DÉFINITION DU NITRURE DE SILICIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN..... *Président.*

BÉNARD..... } *Examineurs.*
BARCHEWITZ..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SERIE A, N° 3316

N° D'ORDRE :

4188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL BILLY

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET DÉFINITION DU NITRURE DE SILICIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN.....	<i>Président.</i>
BÉNARD.....	} <i>Examineurs.</i>
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. Pénès

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHENHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HERITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BARHABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PROVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	HOCART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHRAÏMI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organ. (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD		Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLENS		Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).

PROFESSEURS (suite)

PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	T	Énergétique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TEHMIEU	T	Paléontologie stratigraphique.	BACHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CURDEN		Minéralogie et Cristallographie.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	MOYSE		Physiologie végétale.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
SOUCRAY		Chimie générale.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	PULLMANN		Chimie théorique.
M. LÉVY		Physique théorique.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
LENOIRMANT		Physiologie.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	VILLE		Économétrie.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	DODÉ		Chimie.
BRUN		Méc. expér. des fluides.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
LEDERER	T	Chimie biologique.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
BELLAI	T	Géologie (S.P.C.N.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).			
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut Catholique de Paris, sous la direction de M. le Professeur Lamure. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de mes recherches.

Je suis tout spécialement reconnaissant à M. le Professeur Chrétien, qui m'a toujours témoigné la plus grande bienveillance, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury.

Je prie MM. les Professeurs Barchewitz et Bénard d'agréer l'expression de mes vifs remerciements pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au C. N. R. S. qui m'a apporté l'aide matérielle sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de travail que je remercie cordialement : l'esprit d'amicale entraide qui a toujours régné entre nous a rendu plus fructueuses mes premières années au laboratoire.

PRÉPARATION ET DÉFINITION DU NITRURE DE SILICIUM (*)

Par MICHEL BILLY

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PREMIÈRE PARTIE

*Préparation du nitrure de silicium par combinaison directe
de l'azote et du silicium à haute température.*

Chapitre premier. — La réaction du système silicium-azote.

Chapitre II. — Étude aux rayons X du nitrure Si_3N_4 .

Chapitre III. — Propriétés chimiques de Si_3N_4 .

Chapitre IV. — Étude de l'existence des nitrures Si_2N_3 et SiN .

Chapitre V. — Nitruration du silicium par l'ammoniac.

DEUXIÈME PARTIE

*Préparation du nitrure
à partir des tétrahalogénures de silicium.*

Chapitre premier. — La réaction du système $\text{SiX}_4 - \text{NH}_3$.

Chapitre II. — La « silicidiimide » SiN_2H_2 .

A) Action de l'ammoniac.

B) Décomposition thermique.

C) Action du gaz HCl . Mécanisme de l'ammonolyse de SiCl_4 .

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Chapitre III. — Pyrolyse du produit de la réaction entre l'ammoniac et les tétrahalogénures SiX_4 .

A) La réaction du système $\text{NH}_3\text{X} - \text{SiN}_2\text{H}_2$.

B) Préparation des composés $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$.

C) Décomposition thermique de $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$.

Les composés du type $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$.

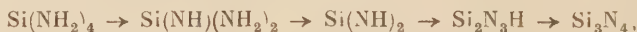
Chapitre IV. — Le nitrure Si_3N_4 .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

INTRODUCTION

Le nitrure de silicium n'a été préparé jusqu'à maintenant que par synthèse directe à haute température. Les nombreux mémoires qui s'y rapportent datent pour la plupart du siècle dernier et leurs résultats sont sujets à caution. En particulier, le nitrure est toujours souillé d'une quantité plus ou moins grande de silice dont la formation à ces températures est difficile à éviter. Nous avons donc cherché, dans un premier temps, à isoler et à définir le nitrure de silicium à l'état pur.

Ce nitrure peut être considéré comme un produit de substitution des silanes ayant subi une série de désamminations avec formation d'amides et imides intermédiaires. Dans les traités généraux, on cite l'exemple classique de la filiation :



montrant l'analogie entre l'anhydridisation et la désammination des produits d'hydrolyse et d'ammonolyse des chlorures d'acide. Il serait donc possible d'obtenir le nitrure Si_3N_4 par décomposition thermique du résultat d'ammonolyse des halogénures SiX_4 . Toutefois, l'examen des mémoires originaux montre que les conditions de préparation, l'existence même de chacun des composés précédemment cités, sont loin d'être définies. Le nitrure Si_3N_4 en particulier n'a jamais été isolé par cette méthode. Nous nous sommes donc proposés, dans un second temps, de réviser ce chapitre de la chimie du silicium en étudiant la préparation, les propriétés et la stabilité des produits d'ammonolyse des tétrahalogénures SiX_4 . Nous avons volontairement limité notre étude à celle des systèmes $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$ et $\text{SiBr}_4 - \text{NH}_3$, l'objet de ce travail restant essentiellement la comparaison du nitrure obtenu par cette méthode au nitrure de silicium issu de la combinaison directe de l'azote et du silicium à haute température.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DU NITRURE DE SILICIUM
PAR COMBINAISON DIRECTE DE L'AZOTE
ET DU SILICIUM A HAUTE TEMPÉRATURE

Deville et Wœhler (1) ont montré, dès 1859, qu'il était possible de nitrurer le silicium par chauffage dans un creuset de graphite à la température du rouge blanc. Cette possibilité fut confirmée plus tard par Geuther (2) qui signalait une réaction lente, même au voisinage du point de fusion du silicium. Toutefois, la nature des produits obtenus dans ces conditions ne fut précisée qu'en 1879 par Schützenberger (3) ; selon l'auteur, il se formerait un azocarbure $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$ et un nitrure de formule Si_3N_4 ou Si_2N_3 .

L'importance attribuée alors au nitrure de silicium se traduit par la publication, au cours des années 1910-1915, d'une série de brevets préconisant des méthodes de préparation pour l'industrie des engrais et de l'ammoniac. A cette époque se situe également la première étude systématique du nitrure de silicium par Weiss et Engelhardt (4). Ces auteurs mentionnent en particulier l'existence de trois nitrures Si_3N_4 , Si_2N_3 et SiN , obtenus par chauffage du silicium en courant d'azote entre $1\,300^\circ$ et $1\,400^\circ\text{C}$.

Par la suite, on ne trouve que des travaux de moindre importance s'attachant à déterminer une température convenable de préparation — Funk (5), Friedrich et Sittig (6) — ou à préciser certaines propriétés comme la capacité calorifique et la chaleur de formation — Matignon (7), Hincke et Brantley (8), Satô (9). Tous ces mémoires se rapportent au nitrure Si_3N_4 et, nulle part, il n'est question des composés Si_2N_3 et SiN décrits par Weiss et Engelhardt.

En 1933, Nasini et Cavallini (10) attirent l'attention sur cette anomalie et mettent en doute l'expérimentation des auteurs allemands. Depuis lors, on ne trouve aucune donnée sur le nitrure de silicium proprement dit. L'incertitude subsiste donc et on admet encore les trois nitrures de Weiss et Engelhardt bien que deux d'entre eux n'aient jamais été retrouvés. On peut penser cependant que l'emploi des rayons X devrait mettre un terme à cette incertitude.

C'est dans cet esprit que nous avons repris le problème de la nitruration du silicium. Il s'agissait de préparer le nitrure à l'état pur, de

dissipée, de l'ordre de 1,5 kW à 1470° C, est ainsi partagée entre (1) et (3), ce qui évite une fatigue excessive de l'enroulement de platine et en augmente la durée d'utilisation.

La température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique (4) en platine-platine rhodié à 10 p. 100. L'étude de la répartition de la température dans le tube en sillimanite (5) montre que l'on peut disposer d'une zone centrale isotherme d'environ 10 cm, espace compatible avec la longueur des nacelles en alumine frittée (6). Le tube (5) et le montage en verre pyrex qui lui est connecté sont étanches, l'ensemble pouvant être placé sous vide ou en atmosphère contrôlée.

L'azote est stocké dans les réservoirs jaugés G_1 et G_2 après élimination des traces d'oxygène et d'humidité. Les pressions dans les réservoirs et l'enceinte réactionnelle sont données respectivement par les manomètres à air libre M_2 et M_1 .

2. *Étalonnage de l'appareil.* — Chaque partie de l'appareil ayant fait l'objet d'un étalonnage préalable, on peut connaître la quantité d'azote introduit dans l'enceinte réactionnelle par lecture de la pression en M_2 , avant et après l'admission, quelle que soit la température du four.

La détermination de l'azote absorbé par le silicium au cours de la réaction est plus délicate : il s'agit de déterminer le nombre de molécules gazeuses présentes à un instant donné, connaissant la pression et la température du four. Le procédé utilisé généralement consiste à reprendre la courbe point par point en se plaçant dans les mêmes conditions opératoires ; un tel procédé est cependant irréalisable pour l'ensemble d'une courbe. On connaît (11) également une méthode de calcul basée sur la détermination du « volume chaud », c'est-à-dire le volume occupé par le four s'il était entièrement à la même température. Il suffit alors d'appliquer la loi des gaz parfaits pour calculer la masse gazeuse correspondant à une pression donnée. En fait, cette méthode est longue et donne des résultats peu précis.

La méthode graphique utilisée dans ce travail permet de transposer rapidement les pressions en molécules gazeuses au cours de l'essai. Elle nécessite un étalonnage préalable qui repose sur deux séries de mesures.

a) *Détermination du nombre de molécules gazeuses n en fonction de la pression p_0 dans l'appareil à température ambiante.* — La représentation graphique permet d'évaluer la variation de volume due aux fluctuations du niveau manométrique. Cette variation de volume avec la pression, trop souvent négligée dans les montages classiques comportant un manomètre à mercure, est d'autant plus importante que l'enceinte réactionnelle est plus petite ; elle peut atteindre dans certains cas 7 à 8 p. 100.

b) *Détermination de la dilatation* $D_T = p/p_0$ *en fonction de la température T du four.* — Soit p la pression à un instant donné pour lequel la température du four est T . Connaissant la valeur de la dilatation à cette température, on déduit la pression p_0 qu'exercerait une même quantité de gaz à température ambiante, puis on détermine le nombre de molécules n à partir de la courbe $n = f(p_0)$. Cette méthode donne des résultats satisfaisants, la précision ne dépendant que de la mesure de la température lorsque l'expérience est réalisée dans les conditions de l'étalonnage.

3. *Méthode expérimentale.* — Nous avons utilisé du silicium en poudre passé au tamis n° 17 AFNOR (ouv. : 0,040 mm) et de composition :

p. 100 Si = 99,5 ; p. 100 Al = 0,2-0,3 ; p. 100 Fe < 0,1.

Notre expérimentation a porté sur différents essais en températures croissantes. Après chauffage du silicium à 1 000° sous vide, refroidissement et introduction de l'azote, le four de préchauffage constitué par l'enroulement extérieur en RCA est porté à la température de régime (1 100°). La tension de l'enroulement de platine est alors montée progressivement de manière à réaliser une élévation de température sensiblement linéaire en fonction du temps (200°/heure jusqu'à 1 400°). La température limite, obtenue vers 1 470°, reste pratiquement constante grâce à la forte inertie calorifique de l'ensemble. Notons que la pression d'azote est toujours supérieure à la pression atmosphérique afin d'éliminer toute possibilité de rentrée d'air.

Enfin, nous avons effectué quelques essais de nitruration isotherme à 1 350°. Dans ce cas, l'azote n'est introduit qu'après stabilisation de la température et la réaction est suivie par mesure des variations de pression.

B. — Généralités sur la réaction.

L'appareillage et la méthode expérimentale ont été conçus primitivement pour la préparation quantitative du nitrure. Toutefois, l'examen des courbes d'absorption de l'azote par le silicium en fonction du temps et de la température (fig. 2) a permis de tirer quelques enseignements sur la marche de la réaction. On peut distinguer suivant la température quatre phases différentes.

1. *Intervalle 1 240°-1 315°.* — La réaction est alors extrêmement lente et semble stabilisée à 5 ou 6 p. 1 000 de la réaction totale. Il est difficile dans ces conditions de délimiter la température de nitruration commençante. Toutefois, la moyenne de trois essais a permis de la situer

à $1240^{\circ} \pm 10^{\circ} \text{C}$. Signalons que Weiss et Engelhardt (4) avaient obtenu, par augmentation de poids du silicium, des températures s'échelonnant de 1240° à 1320° .

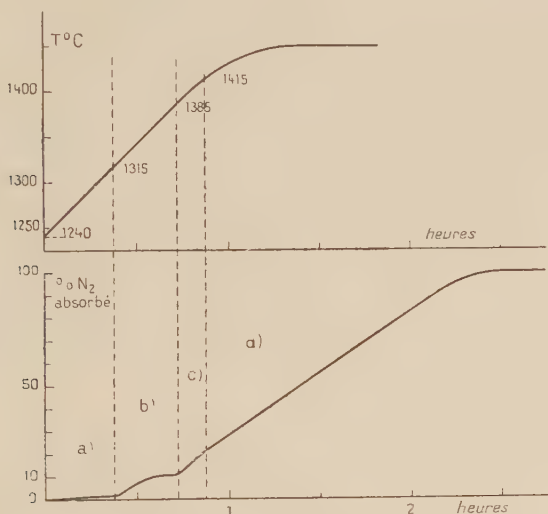


Fig. 2. — Évolution de la nitruration du silicium.

2. *Intervalle 1315° - 1385° .* — A 1315° , on note une brusque accélération de l'absorption qui se stabilise par la suite. Un essai de nitruration en régime isotherme à 1350° a montré que l'avancement de la réaction dans cet intervalle est une fonction logarithmique du temps (fig. 3).

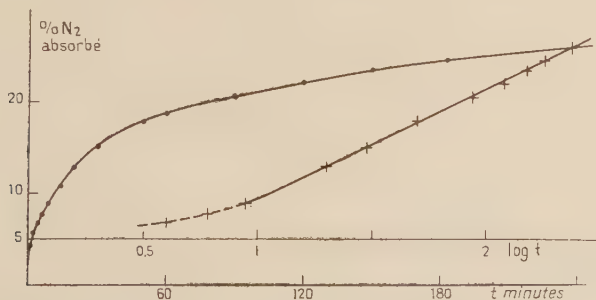


Fig. 3. — Nitruration isotherme du silicium à 1350° (...). Transformée logarithmique en fonction du temps (+++).

3. *Intervalle 1385°-1415°*. — Aux températures supérieures à 1385° (tr. : 1380°-1385°-1390°), l'allure du phénomène devient différente. Il est alors possible d'obtenir une nitruration complète bien que le ralentissement soit encore très marqué. On précise donc les résultats de Nasini et Cavallini (10) qui mentionnaient une réaction rapide au delà de 1380° seulement.

4. *Températures supérieures à 1415°*. — (tr. : 1410°-1415°-1410°). La vitesse est constante et pratiquement indépendante de la température. La fin de la réaction est très nette et la nitruration de 1 g de silicium nécessite 2 heures de chauffe environ. Le produit ainsi obtenu est une masse blanche frittée, occupant sensiblement le volume initial du silicium. Broyé au mortier d'agate le nitrure est une poudre blanche, très volumineuse et très légère, d'apparence amorphe. On peut cependant distinguer au microscope une infinité de petits bâtonnets cristallins enchevêtrés. Notons que le nitrure pulvérisé reste inchangé s'il est porté à haute température; il n'est donc pas responsable du frittage observé lors de la réaction.

C. — Résultats numériques. Formation du nitrure Si_3N_4 .

Les résultats de l'absorption de l'azote par le silicium ont été rassemblés dans le tableau suivant :

N°		1	2	3
p_0 : Silicium mg		133,65	1 008,45	1 310,4
Azote absorbé	cm ³	69,2	533,7	692,35
	Δp mg	86,55	667,5	865,9
Rapport N/Si	pondéral $\Delta p/p_0$ p. 100	64,76	66,19	66,08
			moy. : 66,13	
	atomique $\frac{\Delta p}{p_0} \cdot \frac{28,09}{14,008}$	1,299	1,327	1,325
			moy. : 1,326 = 3,98/3	

L'écart observé au n° 1 doit être attribué à une prise d'essai trop faible pour donner une précision suffisante. Le rapport N/Si se rapproche de la composition théorique du nitrure de silicium Si_3N_4 :

	Théorie Si_3N_4	Weiss et Engelhardt (4)	Nasini et Cavallini (10)	Billy
Rapport pondéral en p. 100. .	66,49	58,54	64,5	66,13

Rappelons que les données des auteurs antérieurs ont été obtenues par pesée du produit final de la nitruration. Or, nous avons remarqué, au cours de nos essais, la formation d'un voile blanc de nitrure sur les parois du tube, à l'extérieur de la nacelle, paraissant compatible avec l'écart entre le poids expérimental de nitrure et la valeur calculée à partir du volume d'azote absorbé :

	N° 2	N° 3
p trouvé mg	1 648,1	2 142,1
p calculé mg	1 652,7	2 145,3

La sublimation du silicium à haute température est donc en partie responsable des valeurs par défaut obtenues par la méthode pondérale. Tout porte à croire, cependant, que les écarts importants notés par Weiss et Engelhardt puis Nasini et Cavallini proviennent surtout d'un entraînement de matière par le courant d'azote. On voit ainsi l'avantage de la méthode par absorption dans la préparation quantitative du nitrure : elle tient compte de la fraction de silicium nitruré hors de la nacelle du fait de la sublimation.

D. — Étude du mécanisme de la réaction.

Quels sont les différents processus susceptibles de concourir à la formation du nitrure Si_3N_4 dans le cadre de la réaction hétérogène du type : A solide + B gaz = C solide ?

1. *Intervalle 1 240°-1 315°.* — Le premier temps consiste en une simple dissolution du gaz B dans A, au cours de laquelle des germes de C apparaissent et se multiplient jusqu'au moment où le produit recouvre toute la surface.

L'étape secondaire est l'épaississement en profondeur de la phase C. L'allure est cependant très différente suivant la valeur du coefficient Δ

de Pilling et Bedworth (12), ou rapport des volumes équivalents de C et de A. Dans le cas du nitrure Si_3N_4 , où $\Delta = 1,28$ (*), la réaction ne peut se poursuivre que si la couche de nitrure formée est perméable aux éléments réagissants azote et silicium ; ce qui implique une variation continue de la composition de Si_3N_4 due aux écarts stœchiométriques. On peut penser que le coefficient de diffusion doit être faible puisque le silicium a une grande affinité pour l'azote (7) et que ce phénomène est lié, d'une façon générale, aux faibles possibilités de variation de la composition chimique. L'expérience montre effectivement, dans l'intervalle $1\ 240^\circ$ - $1\ 315^\circ$, une transformation lente où la réaction reste bloquée à l'étape primaire d'induction. Il semble donc que le processus régulateur est la diffusion qui implique une vitesse pratiquement nulle à la réaction.

2. *Intervalle $1\ 315^\circ$ - $1\ 385^\circ$.* — L'accélération de la réaction observée aux environs de $1\ 315^\circ$ ne peut s'interpréter par la diffusion. D'une part, ce phénomène est incompatible avec la variation exponentielle de la constante de diffusion par rapport à la température. D'autre part, l'évolution chronométrique isotherme se traduit par une loi logarithmique. L'absorption de l'azote ne peut donc se poursuivre que si la surface du silicium est mise à nu, à la faveur d'un processus nouveau dont nous allons discuter l'origine.

a) *Déchirement de la couche de nitrure lié au frittage du silicium.* — Supposons, en accord avec l'aspect des échantillons nitrurés, que le frittage s'effectue au-dessous de $1\ 315^\circ$. Lorsqu'on dépasse cette température la dilatation produit des tensions qui sont transmises à la pellicule de nitrure. A la limite d'élasticité, on peut avoir déchirement et formation de pustules ou craquelures. La cicatrisation de la surface du silicium suit aussitôt et la nitruration se poursuit par répétition de cette alternance jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dilatation. Un tel mécanisme, valable en ascension linéaire de températures, est cependant incompatible avec le phénomène observé en régime isotherme (fig. 3) : il ne peut plus y avoir déchirement, mais formation d'une pellicule d'épaisseur sensiblement égale à celle obtenue au cours de la première phase de la réaction.

On peut également éliminer le déchirement provoqué par les tensions internes de la couche de nitrure qui tend à occuper un volume plus grand que celui du silicium initial. Lorsque la limite d'élasticité est atteinte, elle se déchire en plusieurs points et le mécanisme est alors le même que celui précédemment décrit : il est incompatible avec la représentation logarithmique de nos courbes.

(*) La masse spécifique de Si_3N_4 est $3,12\text{ g/cm}^3$ (Cf. chap. II C).

b) Le phénomène est lié à une accélération de la vitesse de cristallisation du nitrure. — On connaît d'autres exemples de ce type. Ainsi, pour l'oxydation du zinc (13), une couche d'oxyde amorphe se forme bloquant la réaction jusqu'à 225°, température au-dessus de laquelle on note un brusque accroissement de la vitesse dû à la cristallisation de l'oxyde. Dans le cas de la nitruration du silicium, le phénomène est certainement plus nuancé. En effet, on peut obtenir du nitrure cristallisé au-dessous de la « température critique », mais la vitesse de cristallisation est lente. A partir de 1 315°, le développement des germes s'accélère et la surface du silicium est en partie découverte. La réaction peut alors se poursuivre jusqu'à ce que l'enchevêtrement des cristaux empêche l'azote de pénétrer. Un tel mécanisme conduit à une loi logarithmique.

Soit x l'épaisseur de la couche de nitrure à l'instant t . La probabilité pour qu'un élément de surface soit exempt de cristaux diminue avec l'épaisseur comme la fonction e^{-Kx} . La vitesse étant proportionnelle à la fraction de silicium non recouverte, on a : $dx/dt = K' \cdot e^{-Kx}$. En intégrant avec $x = 0$ pour $t = 0$, on obtient l'expression :

$$x = A \cdot \text{Log}(Bt + 1).$$

C'est effectivement la loi observée au cours de la nitruration isotherme du silicium dans l'intervalle de températures considéré.

3. *Températures supérieures à 1 385°*. — La réaction se poursuit dans ce troisième temps jusqu'à la nitruration complète du silicium. L'accélération faisant suite au delà de 1 385° ne peut s'interpréter qu'à la faveur d'un déchirement de la croûte de nitrure, en relation avec le changement d'état du silicium. En effet, au voisinage du point de fusion du silicium (1 412°), sa tension de vapeur n'est plus négligeable et crée des efforts internes compensés au début par la résistance mécanique de la couche de nitrure. Lorsque celle-ci est dépassée, on a formation de craquelures libérant en partie la surface du silicium et permettant la continuation de la réaction. La couche de nitrure présente alors une microporosité désordonnée et ne constitue plus qu'un écran imparfait à l'accès de l'azote à l'interface silicium-nitrure. La vitesse de transformation est donc déterminée par la prise en charge de l'azote à cette interface S et lui est proportionnelle. On a :

$$v = KS.$$

a) *Aux températures où le silicium est liquide*. — Tout se passe comme si la surface réactive était plane. La vitesse reste donc constante pendant la majeure partie de l'essai et l'évolution de la réaction est alors linéaire.

b) *Au-dessous du point de fusion du silicium.* — La surface de contact étant proportionnelle au rayon moyen $\bar{R}$ des grains, l'expression de la vitesse s'écrit :

$$v = K(A\bar{R}^2).$$

Au cours de la nitruration isotherme, $\bar{R}$ diminue et la réaction se ralentit rapidement. Mais pour une quantité de silicium donnée, la surface réactive peut être supérieure à celle du silicium liquide ; la vitesse est alors plus grande en phase solide. Ainsi s'explique le ralentissement observé au passage du point de fusion en températures croissantes.

CHAPITRE II

Étude aux rayons X.

D'après Becker et Ebert (14), le nitrure de silicium serait un produit cristallin de basse symétrie ; son spectre X, obtenu par Nasini et Cavallini (10) avec la radiation K_{α_1} du fer, comporterait une cinquantaine de raies. Leslie, Carroll et Fisher (15) ont publié récemment le diagramme de poudre du produit de nitruration d'un acier au silicium par l'ammoniac à 600°-700° C. Ces auteurs l'ont attribué au nitrure Si_3N_4 par analogie avec le spectre du nitrure de germanium Ge_3N_4 . Mais, en admettant que ce composé ait pour formule Si_3N_4 , il n'est pas certain qu'il corresponde pour autant au nitrure issu de la réaction de l'azote sur le silicium à haute température.

A. — Diagramme X du nitrure Si_3N_4 .

Les diagrammes de poudre ont été obtenus par la méthode Debye-Scherrer avec une chambre de 76 mm en utilisant la radiation K_{α_1} du cuivre ou du chrome. Les distances interréticulaires données ci-après correspondent à des échantillons de nitrure de composition $N/Si = 3,98/3$. On peut dénombrer 94 raies pour le spectre obtenu avec la radiation du cuivre, dont 50 ont été vérifiées jusqu'à la radiation limite 1,15 Å donnée par le chrome.

N ^{os}	Ind. hkl	d calc. Å	d exp. Å	d Leslie Å	I
1	200	6,570	6,594	6,680	f
2	020	4,300	4,301	4,280	FF
3	002	3,870	3,868	3,856	F
4	301	3,812	3,800		f
5	202	3,335	3,355	3,344	F
6	400	3,285	3,287		MF
				3,107	
7	030	2,868	2,868	2,873	FF
8	130	2,802	2,803	2,801	ff
9	222	2,635	2,647	2,651	M
10	003	2,580	2,584	2,583	FF
11	103	2,532	2,530	2,529	FF
12	231	2,489	2,483	2,483	MF
				2,427	
13	213	2,313	2,310	2,305	FF
14	132	2,270	2,272	2,267	ff
15	520	2,242	2,232	2,232	ff
16	600	2,190	2,173		f
17	040	2,151	2,152	2,149	Mf
18	041	2,072	2,074	2,074	F
19	004	1,935	1,931	1,933	ff
20	602	1,906	1,885	1,881	f
21	341	1,873	1,864	1,859	ff
22	701	1,824	1,821		ff
23	242	1,807	1,800	1,800	f
24	024	1,765	1,764	1,764	MF
25	333	1,757	1,749	1,747	Mf

N ^{os}	d en Å	I	N ^{os}	d en Å	I	N ^{os}	d en Å	I	N ^{os}	d en Å	I
26	1,632	f	44	1,254	f	61	1,036	f	78	0,8668	ff
27	(*) 1,592	F	45	1,236	f	62	1,026	M	79	0,8606	f
28	1,543	f	46	(*) 1,227	Mf	63	1,022	ff	80	0,8580	f
29	(*) 1,506	f	47	1,188	M	64	1,013	f	81	0,8522	f
30	(*) 1,482	F	48	1,177	f	65	1,004	f	82	0,8466	ff
31	1,450	f	49	1,154	Mf	66	0,9889	f	83	0,8421	f
32	(*) 1,434	F	50	1,152	MF	67	0,9736	f	84	0,8259	f
33	(*) 1,416	MF	51	1,140	ff	68	0,9490	Mf	85	0,8144	f
34	(*) 1,402	Mf	52	1,134	ff	69	0,9294	f	86	0,8023	Mf
35	1,372	ff	53	1,119	ff	70	0,9144	M	87	0,7988	f
36	(*) 1,348	F	54	1,105	f	71	0,9061	Mf	88	0,7963	M
37	1,338	MF	55	1,102	f	72	0,8974	ff	89	0,7907	f
38	(*) 1,318	f	56	1,090	ff	73	0,8903	f	90	0,7879	f
39	(*) 1,304	ff	57	1,080	ff	74	0,8844	f	91	0,7859	M
40	(*) 1,298	MF	58	1,063	ff	75	0,8821	f	92	0,7793	f
41	(*) 1,291	f	59	1,048	f	76	0,8767	M	93	0,7768	f
42	1,286	f	60	1,044	f	77	0,8705	f	94	0,7747	Mf
43	(*) 1,266	f									

$$a = 13,14 \text{ Å}; b = 8,60 \text{ Å}; c = 7,74 \text{ Å}; d^2 = \frac{1}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Intensité. FF : très forte; F : forte; M : moyenne; f : faible; ff : très faible.

(*) Raies correspondant aux données de Leslie, Carroll et Fisher.

B. — Détermination du réseau cristallin.

Le spectre X du nitrure Si_3N_4 correspond à celui de Leslie dont on vérifie l'ensemble des raies sauf deux, à vrai dire d'intensité très faible : $d = 3,107 \text{ \AA}$ et $d = 2,427 \text{ \AA}$. Toutes les raies coïncident avec une bonne approximation exceptée la première : $6,680 \text{ \AA}$ (Leslie), $6,594 \text{ \AA}$ (Billy). Par contre, on trouve huit raies supplémentaires dans le même intervalle dont quatre jusqu'à la limite d'indexation. Nous avons donc repris le problème de la détermination du réseau cristallin du nitrure Si_3N_4 , pour lequel les auteurs proposaient une représentation hexagonale ($a = 13,44 \text{ \AA}$; $c/a = 0,637$) ou orthorhombique ($a = 13,38 \text{ \AA}$; $b = 8,60 \text{ \AA}$; $c = 7,74 \text{ \AA}$).

Considérons le diagramme de poudre du nitrure de germanium (15) (16). On remarque une analogie frappante avec celui de Si_3N_4 , ce qui permet de supposer que les deux nitrures sont isomorphes. Nous avons donc calculé les indices des raies du nitrure Ge_3N_4 sur la base des paramètres hexagonaux de Juza et Hahn (16) ($a = 13,84 \text{ \AA}$; $c/a = 0,654$) ou orthorhombiques proposés par Leslie, Carroll et Fisher (15) ($a = 13,84 \text{ \AA}$; $b = 9,06 \text{ \AA}$; $c = 8,18 \text{ \AA}$). Il est alors possible d'indexer par comparaison le spectre du nitrure de silicium dans le système hexagonal avec $a = 13,14 \text{ \AA}$ et $c/a = 0,655$. Les cinquièmes raies ne peuvent cependant être calculées dans ce système : $3,355 \text{ \AA}$ pour Si_3N_4 et $3,533 \text{ \AA}$ pour Ge_3N_4 . Dans le système orthorhombique, par contre, il est possible d'indexer les 25 premières raies de Si_3N_4 en utilisant comme paramètres cristallins :

$$a = 13,14 \text{ \AA}, \quad b = 8,60 \text{ \AA}, \quad c = 7,74 \text{ \AA}.$$

Nous avons comparé les résultats de nos calculs avec les distances interréticulaires mesurées et les valeurs de Leslie. On voit que les 4° , 6° , 16° et 22° raies supplémentaires s'intègrent parfaitement dans le réseau orthorhombique proposé ; l'écart observé pour la première raie y trouve également sa justification. On vérifie, enfin, que les paramètres cristallins des nitrures de silicium et de germanium sont entre eux dans un rapport constant :

Si_3N_4	$a : b : c ::$	$1,528 : 1 : 0,900.$
Ge_3N_4	$a : b : c ::$	$1,528 : 1 : 0,903.$

C. — Détermination de la masse spécifique.

1. *Calculée.* — Il est possible de déterminer le nombre de molécules par maille orthorhombique du réseau du nitrure de germanium ($a = 13,84$; $b = 9,06$ et $c = 8,18$ Å) à partir de la densité 5,25 donnée par Juza et Hahn (16). Le nitrure de silicium lui étant isomorphe, on peut alors déduire la valeur de la masse spécifique sur la base des paramètres déterminés précédemment. On trouve 12 molécules par maille, d'où la masse spécifique de Si_3N_4 calculée sur ces données : $\rho = 3,17 \text{ g/cm}^3$.

2. *Expérimentale.* — Les mesures ont été faites selon la méthode pycnométrique classique. On utilise un pycnomètre de faible capacité avec thermomètre incorporé, gradué au dixième de degré, et de l'eau distillée comme liquide pycnométrique. On obtient dans ces conditions : $\rho = 3,120 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$. Cette valeur correspond à la masse spécifique calculée d'après les données des rayons X. La densité proposée autrefois par Weiss et Engelhardt est donc beaucoup trop forte (3,44).

CHAPITRE III

Propriétés chimiques.

On attribue généralement au nitrure de silicium une grande résistance aux agents chimiques. Mais les mémoires qui s'y rapportent sont, pour la plupart, ceux de métallurgistes admettant la présence de ce corps dans les produits sidérurgiques contenant du silicium. Leurs conclusions, résumées par Tyou, Vanstiphout et Lacomble (17), sont contradictoires et le comportement analytique du nitrure de silicium est en définitive assez mal connu.

A. — Réactions de voie humide.

L'eau, les lessives alcalines et les acides dilués sont sans action sur Si_3N_4 . Les acides concentrés eux-mêmes réagissent difficilement.

1. *Acide fluorhydrique concentré.* — Les résidus d'attaque, après évaporation à sec au bain-marie puis chauffage jusqu'à poids constant, sont constitués uniquement par le nitrure Si_3N_4 inaltéré. En rapportant

la perte de poids à la quantité initiale de nitrure, on peut donc suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps. Celle-ci est extrêmement lente :

Temps en heures	24	48	72	192
Si ₃ N ₄ détruit p. 100 . . .	20,1	32,3	44,0	86,1

Les produits formés au cours de la réaction sont volatils. En plus du dégagement de tétrafluorure SiF₄, nous avons pu identifier du silicofluorure d'ammonium (cub., $a = 8,35 \text{ \AA}$) dans les résidus obtenus après évaporation à sec au bain-marie. La réaction entre l'acide fluorhydrique et le nitrure de silicium s'écrit donc :



Remarque. — L'action du mélange FH + NO₃H conc. est identique. Dans les mêmes conditions opératoires, 44,5 p. 100 du nitrure sont décomposés après 68 heures de contact à température ambiante.

2. *Acide sulfurique concentré.* — L'évolution de la réaction du système Si₃N₄ — SO₄H₂ conc. et bouillant est représentée par la figure 4.

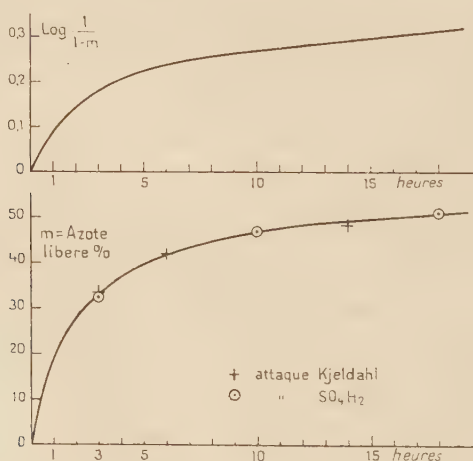


Fig 4.

On voit que l'addition de catalyseurs lors de l'attaque sulfurique suivant Kjeldahl ne modifie pas l'allure de la décomposition. Celle-ci reste lente puisque la moitié de l'azote du nitrure est transformée en sel d'ammonium au bout de 15 heures environ.

On serait tenté de croire qu'une fraction de l'azote est perdue à l'état

d'azote élémentaire, mais ce point de vue ne peut être justifié. En effet, la pesée du résidu d'attaque, après élimination de la silice par la soude bouillante, montre que la perte de poids correspond à la quantité de nitrure détruit, celle-ci étant évaluée à partir du dosage de l'ammonium formé. Après 10 heures d'ébullition en présence de SO_4H_2 conc. nous avons ainsi obtenu :

Si_3N_4 détruit p. 100 : 47,3; calc. : 46,8.

De plus, le diagramme de poudre de ce même résidu contient uniquement les raies de Si_3N_4 . La réaction étant incomplète, nous avons cherché à interpréter son ralentissement.

Celui-ci ne provient pas de la silice formée, à l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—SO}_4\text{H}_2$, puisque l'allure de la réaction n'est pas modifiée après traitement à la soude bouillante. La nature des phases en présence au cours de la réaction restant inchangée, seule une modification de la surface réactive du nitrure peut agir sur la vitesse.

Soit une masse M de nitrure, de masse spécifique ρ , formée de N cristaux identiques. Le volume V de chacun d'eux est égal au produit de la surface développée S par un terme dimensionnel $[L]$ qui définit la taille du cristal. On a :

$$M = \rho NS[L].$$

On peut écrire que la vitesse à un instant donné est proportionnelle à la surface réactive (NS) :

$$v = k(NS) = \frac{k}{\rho} \cdot \frac{[L]}{M}.$$

D'où l'expression de la vitesse en fonction du degré d'évolution m de la réaction ($m = (M_0 - M)/M_0$) :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k \cdot M_0}{\rho} \cdot \frac{1-m}{[L]} = K \cdot \frac{1-m}{[L]}.$$

En supposant que le terme dimensionnel $[L]$ reste constant dans un certain intervalle de temps, l'évolution de la réaction s'écrit après intégration :

$$m = 1 - e^{-\frac{[L]}{K}}.$$

Le décrément logarithmique $K/[L]$ est donné par la transformée $\log(1/1-m)$ en fonction du temps. Il doit croître pendant l'attaque sulfurique puisque les cristaux de nitrure ne peuvent grossir. Or, on observe précisément le contraire. Ce résultat est, en fait, la conséquence de l'hétérogénéité de la poudre qui contient des cristaux de grosseurs différentes. Les petits ont des centres actifs plus nombreux que les gros (arêtes, angles), de même qu'une surface par unité de masse plus grande; ils sont donc plus réactifs et vont disparaître les premiers. Par suite, la

taille moyenne $[\bar{L}]$ augmente jusqu'au moment où l'attaque n'affecte plus que les gros cristaux. La réaction évolue alors lentement suivant la loi exponentielle énoncée plus haut puisque $[\bar{L}]$ devient constant.

En résumé, le ralentissement systématique de la réaction est conditionné par la grosseur des grains, l'évolution étant d'autant plus rapide que les cristaux sont plus petits. Dans la pratique, il est cependant difficile d'avoir une poudre plus fine que celle utilisée dans nos essais; aussi ne peut-on obtenir une réaction complète, en un temps convenable, et doser l'azote de Si_3N_4 par attaque sulfurique.

B. — Réactions de voie sèche. Application à l'analyse de Si_3N_4 .

1. *Action des gaz.* — La résistance du nitrure de silicium à l'oxygène de l'air est considérable. Nous n'avons remarqué, en effet, aucune transformation après plusieurs heures de chauffe à 1000° . Collins et Gerby (18) avaient conclu dans le même sens en observant un début d'oxydation à partir de 1200° seulement. Le chlore et le gaz chlorhydrique sont également sans action sur Si_3N_4 . L'hydrogène ne réagit pas jusqu'à 1250° .

2. *Fusion alcaline. Dosage du silicium.* — La décomposition du nitrure de silicium par fusion en présence des carbonates alcalins ou des alcalis caustiques est bien connue; c'est une des rares propriétés dont font état tous les auteurs depuis Deville et Woehler. Il est difficile cependant d'obtenir la dissolution complète du nitrure par ces méthodes et on doit doser le silicium par attaque alcaline oxydante à l'aide du bioxyde de sodium. La réaction se fait violemment aux environs de 400° mais l'addition des carbonates alcalins permet d'éviter les déflagrations. Les résultats suivants ont été obtenus après insolubilisation chlorhydrique, rectification et pesée de la silice formée :

Tr. p. 100 : 59,89; 59,73; 59,52; 59,81. — Calc. Si_3N_4 : 60,04.

3. *Action des oxydes métalliques.* — Nos expériences ont été réalisées sous vide ou en présence d'oxygène. Les gaz formés au cours de la réaction, azote ou éventuellement oxygène et oxyde d'azote, passent sur du cuivre chauffé à 550° . La pression résiduelle obtenue après combustion et refroidissement permet d'évaluer la quantité d'azote libéré.

Nous avons d'abord étudié le comportement du nitrure en présence d'un excès d'oxyde de plomb sous vide ($\text{Si}_3\text{N}_4 = 100,5$ mg, $\text{PbO} = 2$ g). La réaction débute à 700° et se fait lentement. Après 1 heure de chauffe à 760° , les 35,75 p. 100 de l'azote total du nitrure Si_3N_4 sont libérés à

l'état d'azote élémentaire, le cuivre ne présentant aucune trace d'oxydation.

Dans les mêmes conditions opératoires, mais en utilisant le centième de la quantité d'oxyde de plomb nécessaire à la décomposition totale de Si_3N_4 , le dégagement d'azote est alors négligeable. Si, par contre, on opère en présence d'oxygène, la pression résiduelle correspond à 16,2 fois la quantité d'azote prévue par la réaction du système $\text{Si}_3\text{N}_4 - 1/100 \text{ PbO}$. L'oxygène moléculaire étant sans action sur le nitrure en l'absence de traces d'oxyde de plomb, on met ainsi en évidence l'action catalytique de l'oxyde qui joue le rôle d'un transporteur d'oxygène successivement réduit et oxydé. L'oxygène ne peut donc réagir qu'à la condition d'être activé.

La loi d'oxydation du nitrure par les oxydes métalliques se déduit des précédentes conclusions : ils réagissent à la température de leur dissociation, laquelle entraîne la formation d'oxygène actif. Un tel mécanisme peut être vérifié par la détermination des températures de réaction commençante en présence d'oxydes de stabilité différente :

Oxydes.	Na_2O_2	PbO	CuO	Fe_2O_3	ZnO
Temp. réaction °C	400	700	950	1 150	?
Temp dissociation °C . . .	450	700	1 000	1 200	?

En conclusion, le nitrure de silicium obéit à la loi générale d'oxydation des nitrures par l'oxygène et les oxydes métalliques avec formation d'azote élémentaire. Mais la réaction doit être envisagée essentiellement comme une oxygénation par l'oxygène atomique. Il faut opérer à des températures très élevées en présence d'oxygène seul, ou faire appel aux oxydes métalliques qui, du fait de leur dissociation, jouent le rôle de catalyseurs.

4. *Dosage de l'azote par le bioxyde de sodium.* — La méthode d'attaque par fusion alcaline oxydante sous vide, préconisée par Klin-ger (19), a été adaptée récemment au dosage semi-micro de l'azote dans les aciers par Rocquet et Olette (20). Cette méthode semble particulièrement avantageuse puisque la combustion du nitrure de silicium est instantanée au voisinage de 400°. La réaction est même si vive qu'elle doit être modérée par addition de carbonates alcalins. En fait, l'excès d'oxygène qui accompagne le dégagement d'azote est tel que son absorption par le cuivre allonge considérablement la durée de l'opération. Après stabilisation de la pression et refroidissement de l'appareil, la mesure du volume gazeux résiduel permet de déterminer la teneur en azote du nitrure :

Tr. p. 100 : N, 39,66 ; 39,51. — Calc. : 39,96.

5. *Dosage de l'azote par le mélange $\text{CrO}_4\text{Pb} - \text{PbO}$.* — 1 dg de nitrure, additionné de 15 à 20 fois son poids du mélange $\text{CrO}_4\text{Pb} - \text{PbO}$ en parties égales, est porté progressivement sous vide à 1 000° dans une enceinte jaugée comprenant une colonne de cuivre réduit à 550°. Après stabilisation de la pression et refroidissement de l'appareil on mesure la quantité d'azote dégagé.

La réaction d'oxydation de Si_3N_4 par le mélange précédent débute à 710°-720°. Mais la décomposition est relativement lente : il faut attendre 3 heures environ à 1 000° pour que la décomposition soit totale, bien que 90 p. 100 de l'azote se soit dégagé dès la première heure. La méthode est cependant d'un emploi très pratique et les résultats obtenus sont les suivants :

Tr. p. 100 : N, 39,52 39,86 : 39,80. — Calc. : 39,96.

CHAPITRE IV

Étude de l'existence des nitrures Si_2N_3 et SiN .

Weiss et Engelhardt (4) ont obtenu les composés Si_2N_3 et SiN en traitant les produits de nitruration incomplète du silicium par une solution de potasse à 20 p. 100 ou un mélange des acides fluorhydrique et nitrique concentrés. Un tel mode de préparation paraît cependant étrange. Pour l'expliquer, il faut admettre qu'il se forme un ou plusieurs nitrures au cours de la réaction, Si_3N_4 n'étant que le terme final de la nitruration, ou que les composés Si_2N_3 et SiN sont des produits de dégradation de Si_3N_4 .

Nous avons étudié la nature des produits formés en fonction de la température et du degré d'évolution de la réaction. Nos expériences ont porté sur trois échantillons nitrurés dans les conditions suivantes :

T °C	1 385	1 350	1 250
Evolution de la réaction en p. 100 .	53,3	27,5	7,6

Dans tous les cas, les diagrammes X ne contiennent que les raies caractéristiques du nitrure Si_3N_4 accompagnées de celles du silicium. En conséquence, il ne se forme pas de nitrure intermédiaire au cours de la réaction. L'existence des deux composés Si_2N_3 et SiN ne peut donc s'interpréter qu'en admettant une décomposition du nitrure Si_3N_4 lors de la purification. Or, en reprenant point par point les expériences de Weiss et Engelhardt, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- les lessives alcalines sont sans action sur Si_3N_4 ;
- les résidus de l'attaque acide correspondent uniquement au nitrure Si_3N_4 , comme l'ont montré l'analyse chimique et l'examen aux rayons X.

Ces conclusions sont confirmées par la révision des données analytiques mêmes de Weiss et Engelhardt. Ces auteurs attribuaient, en effet, à de l'oxygène uni au silicium la différence entre le poids de l'échantillon et le poids du nitrure retrouvé par l'analyse. Ils en déduisaient des teneurs en silice libre de l'ordre de 20 p. 100. De tels pourcentages, incompatibles avec les traitements à KOH et FH utilisés, provenaient certainement d'erreurs systématiques d'environ 10 p. 100 sur le dosage du silicium et de l'azote. Ces erreurs se reportant sur l'évaluation du silicium, la valeur du rapport N/Si ainsi obtenu augmente avec elles et il est alors facile de montrer que la composition du présumé nitrure Si_2N_3 est celle de Si_3N_4 .

Dans le cas du composé SiN, la comparaison des données analytiques des auteurs sur les rendements en nitrure et la mesure des masses spécifiques montre que le produit contient encore 20 p. 100 de silicium libre.

En conclusion, l'existence des composés Si_2N_3 et SiN n'est pas justifiée et le seul nitrure issu de la réaction de l'azote sur le silicium à haute température est Si_3N_4 .

CHAPITRE V

Nitruration du silicium par l'ammoniac.

Étant donné la dissociation de l'ammoniac aux températures de nos essais, l'évolution de la réaction ne peut être suivie par mesure des variations de pression en fonction du temps. L'absorption de l'azote doit être déterminée conjointement par pesée de l'échantillon nitruré et par analyse du mélange gazeux ($\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{H}_2$) après établissement de l'équilibre. L'enceinte réactionnelle comprend donc un dispositif assurant l'homogénéisation des gaz pendant l'essai et l'analyse.

1. *Appareil de circulation des gaz.* — Les différents modèles connus, dont le plus classique est le dispositif à chute de mercure, ne sont pas toujours utilisables dans le cas de réactions à volume constant

ou en présence de gaz corrosifs. Mais c'est surtout leur encombrement excessif qui nous a conduit à réaliser le montage suivant (fig. 5).

Le principe en est le même que celui des pompes centrifuges. La rotation du moulinet, constitué par un tube pyrex en forme de T renversé et portant un barreau de fer doux à sa partie inférieure, est assurée par liaison magnétique. L'entraînement est réalisé par un aimant extérieur monté sur l'arbre d'un moteur électrique à vitesse variable.

La liaison est d'autant plus rigide que l'entrefer est plus faible et que l'intensité d'aimantation est plus grande.

Les gaz, qui sont soumis à une force centrifuge croissant avec la distance à l'axe, tendent à s'échapper par un orifice latéral ménagé sur la paroi cylindrique. L'aspiration, dépendant de cette force centrifuge, augmente par suite avec la longueur des bras, la vitesse de rotation et la masse gazeuse entraînée. On peut ainsi réaliser, avec une vitesse de rotation de 900 tours par minute, des débits de l'ordre de 300 cm³ par minute à la pression atmosphérique.

Cet appareil, entièrement en pyrex, peut être utilisé dans tous les cas de circulation de gaz corrosifs. Son encombrement réduit, sa réalisation facile et sa simplicité d'emploi sont autant d'avantages sur les différents modèles de laboratoire connus.

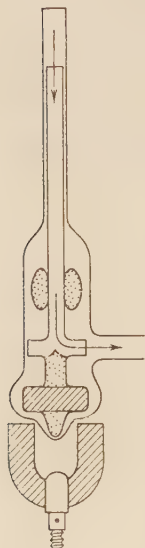


Fig. 5.

2. *Déroulement d'une expérience.* — Après étalonnage de l'appareil dans les conditions d'emploi, l'échantillon à nitrurer est porté sous vide à la température de l'essai, puis on introduit une quantité connue d'ammoniac. La réaction est alors effectuée à

température constante, la circulation et l'homogénéisation des gaz étant assurées par l'appareil décrit précédemment. Après stabilisation de la pression et refroidissement du four, on procède à l'analyse du mélange gazeux résiduel : ammoniac, azote, hydrogène.

Ammoniac. — Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un réservoir jaugé en dérivation sur le circuit. Les gaz barbotent ensuite dans un excès d'acide sulfurique titré et l'ammoniac est évalué par alcalimétrie.

Azote. Hydrogène. — La température, le volume de l'appareil et la pression après dosage de l'ammoniac sont liés par l'expression :

$$PV = (x_{\text{NH}_3} + y_{\text{N}_2} + z_{\text{H}_2})R\theta.$$

La combustion du mélange hydrogène-ammoniac est assurée par de l'oxyde de cuivre porté à 450°, la vapeur d'eau étant fixée au fur et à mesure de sa formation par de la potasse solide. Après établissement de l'équilibre et refroidissement, la pression P' à la température θ' s'exprime par la relation $P'V' = \left(\frac{x}{2} + y\right)R\theta'$. On déduit alors la composition du mélange gazeux initial connaissant la teneur en ammoniac.

3. *Nitruration du silicium.* — Nous avons rassemblé ci-dessous les résultats de deux essais effectués respectivement à 1 000° et 1 250° sur des échantillons (*) de 203 mg.

T °C	Vol. NH ₃ cm ³	Vol. après réaction cm ³	Analyse des gaz			$\frac{H}{N}$
			p. 100 NH ₃	p. 100 N ₂	p. 100 H ₂	
1 000	171,8	332,9	3,18	24,30	72,52	2,98
1 250	166,2	307,2	5,66	21,55	72,76	3,38

A 1 000°, la valeur du rapport H/N (2,98) montre que l'ammoniac est uniquement dissocié en ses éléments, ce qui semble en contradiction avec les conclusions de Vigouroux (21) suivant lesquelles l'ammoniac réagirait dès la température du « rouge cerise ».

A 1 250°, par contre, l'absorption de l'azote est très nette ($H/N = 3,38$), la poudre est blanche en surface et légèrement frittée. Au microscope, on peut distinguer un enchevêtrement de fines aiguilles cristallines analogues à celles obtenues par action directe de l'azote sur le silicium. La formation du nitrure Si_3N_4 est confirmée par examen aux rayons X.

En résumé, l'action de l'azote ou de l'ammoniac sur le silicium conduit à un même composé. Mais le rendement en nitrure avec l'ammoniac (7,6 p. 100) est nettement supérieur à celui obtenu à même température avec l'azote. On peut donc penser que le nitrure Si_3N_4 doit se former à des températures inférieures en entretenant le flux d'azote actif dû à la dissociation du gaz NH_3 , donc en opérant en atmosphère renouvelée d'ammoniac.

(*) Composition : p. 100 Si = 99,5 ; p. 100 Al = 0,2-0,3 ; p. 100 Fe < 0,1.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DU NITRURE DE SILICIUM
A PARTIR DES TÉTRAHALOGÉNURES SiX_4

CHAPITRE PREMIER

La réaction du système $\text{SiX}_4 - \text{NH}_3$.

A. — Action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium.

L'action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium a été signalée dès 1830 par Persoz (22) qui obtenait un composé de formule $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. Ce résultat fut confirmé par les travaux de Deville et Woehler (23), Schützenberger (24) puis Besson (25). Considéré jusqu'alors comme une combinaison d'addition, ce produit serait formé, d'après Gattermann (26), par quatre molécules de chlorure d'ammonium pour une de siliciocyanamide $\text{NSi} - \text{NH}_2$ ou silicidiimide $\text{Si}(\text{NH})_2$. Cette hypothèse fut reprise et développée conjointement en 1903 par Vigouroux et Hugot (27) puis Blix et Wirbelauer (28) qui, les premiers, semblent avoir isolé le composé SiN_2H_2 par extraction à l'ammoniac liquide. Toutefois, on ne trouve ni donnée numérique ni résultat d'analyse permettant d'écrire avec certitude la réaction :



La réaction du système $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$ conduirait également à la formation de composés intermédiaires, silicétramide $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ ou silicimidodiamide $\text{Si}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$, correspondant à l'absorption de 8 ou 7 molécules d'ammoniac. Ces composés, instables au-dessus de 0°C , se transformeraient par perte d'ammoniac en diimide $\text{Si}(\text{NH})_2$.

Vigouroux et Hugot (27) ont ainsi obtenu, par réaction à -50° en tube scellé, un produit qui correspond à la fixation de 8 molécules d'ammoniac, donc à la formation du composé $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$. Une telle absorption avait déjà été signalée par Lengfeld (29) qui faisait réagir les composés SiCl_4 et NH_3 en solution benzénique à 5° . Il a été démontré depuis (30) que, dans ces conditions, le benzène perd rapidement son ammoniac et que l'absorption par le tétrachlorure doit être infé-

rieure à 8 molécules. Stock et Zeidler (31), enfin, ont repris l'étude du produit de la réaction à -80° après élimination de l'excès d'ammoniac sous vide à basses températures. Ces auteurs obtenaient une combinaison $\text{SiCl}_4, 7\text{NH}_3$ qu'ils considéraient comme le mélange de quatre molécules de chlorure d'ammonium et d'une de siliciguanidine $\text{Si}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$. Nous avons étudié la formation de ces composés intermédiaires au cours de l'ammonolyse du tétrachlorure de silicium.

1. *Appareillage.* — La facilité d'hydrolyse des produits formés nécessite d'opérer en l'absence totale d'humidité. L'appareil étanche réalisé à cet effet est entièrement en pyrex et comprend (fig 6) :

— un filtre F en verre fritté de porosité 3 situé à l'intérieur d'un vase à réaction V (ce filtre permet l'élimination de l'ammoniac liquide condensé en V et siphonné vers B au cours de l'extraction du chlorure d'ammonium),

— un système A pour l'échantillonnage à l'abri de l'air,

— deux réservoirs jaugés G_1 et G_2 et un manomètre à mercure M,

— un ensemble de robinets R permettant d'isoler chaque partie de l'appareil.

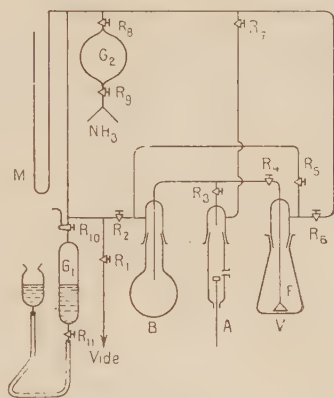


Fig. 6.

2. *Réaction à température ambiante.* — La méthode utilisée consiste à introduire, dans une enceinte jaugée et vide, des quantités connues de tétrachlorure SiCl_4 puis de gaz NH_3 jusqu'à saturation. On déduit l'ammoniac retenu par mesure du volume gazeux retiré.

La réaction se fait presque uniquement entre l'ammoniac et la vapeur de tétrachlorure à cause de la grande volatilité de ce dernier (218 mm Hg à 18°C). Le produit se déposant dans tout l'appareil est difficile à récupérer ; il correspond à l'absorption de 6 molécules d'ammoniac par molécule de chlorure de silicium :

SiCl_4 millimol.	1,383	4,623
NH_3 millimol.	8,080	28,22
$\text{NH}_3/\text{SiCl}_4$	5,84	6,10

Le produit obtenu est une poudre blanche, très fine, stable sous vide à la température ordinaire et sensible à la moindre humidité. Par examen aux rayons X en tubes capillaires pyrex, les clichés ne présentent que les raies du chlorure NH_4Cl (cub., $a = 3,866 \text{ \AA}$).

3. *Réaction à basse température.* — L'étude du système est plus aisée aux températures où l'ammoniac est liquide car les produits obtenus, localisés dans le vase à réaction, peuvent être facilement recueillis.

La réaction est exothermique et très rapide. Après retour à la température ambiante, le nombre de molécules d'ammoniac absorbé est encore de six pour une de tétrachlorure :

SiCl ₄ millimol. . .	1,676	3,328	12,588	19,791	34,696
NH ₃ millimol . . .	10,06	20,63	75,02	122,1	208,5
NH ₃ /SiCl ₄ . . .	6,00	6,20	5,96	6,17	6,01

Les prélèvements pour l'analyse sont effectués à l'abri de l'air. Après pesée, le produit est attaqué par une solution titrée d'acide sulfurique. Les dosages de l'ammoniac, de l'azote total, du chlore et de la silice dans la solution d'hydrolyse permettent de confirmer les résultats de l'absorption.

P. 100 N libéré à l'état d'ammoniac	P. 100 Cl	P. 100 N total	P. 100 Si
10,32	51,73	30,93	10,34
10,27	52,25	30,80	10,37
10,21	51,96	30,39	10,38
10,21	52,25		
	51,80		
	52,13		
Moy. : 10,25 Calc. SiCl ₄ , 6NH ₃	52,02 52,13	30,74 30,89	10,36 10,31

4. *Extraction du chlorure d'ammonium par l'ammoniac liquide.* — L'élimination du chlorure d'ammonium peut être envisagée par dissolution dans un solvant approprié ou par sublimation à température convenable. Nous étudierons ultérieurement ce dernier cas, mais nous pouvons d'ores et déjà préciser que la seule méthode possible est la séparation par l'ammoniac liquide. Les solvants organiques de l'halogénure, comme l'alcool éthylique ou l'acétone, réagissent en effet sur le composé silicié préexistant.

L'extraction du chlorure d'ammonium est effectuée dans l'appareil de la figure 6. Sur une quantité connue de tétrachlorure, refroidie à -79° par de la neige carbonique, on condense 50 cm³ environ d'ammoniac. Après réaction, le ballon B est porté à cette température tandis que l'enceinte V est réchauffée progressivement à -40° . La différence de pression ainsi créée entre V et B permet le transvasement du liquide à

travers le filtre F. Le chlorure d'ammonium dissous se dépose ensuite dans le ballon lors de la distillation de l'ammoniac. L'extraction est poursuivie jusqu'à épuisement complet du chlorure d'ammonium, ce qui nécessite 25 lavages environ.

L'analyse chimique et l'examen aux rayons X montrent que le produit extrait est uniquement du chlorure d'ammonium :

SiCl ₄ millimol. . . .	4,271	22,51
NH ₄ Cl millimol. . . .	16,97	89,81
NH ₄ Cl/SiCl ₄	3,974	3,990

On vérifie donc que la réaction du système SiCl₄ — NH₃ conduit à la formation de 4 molécules de chlorure d'ammonium suivant la relation :



5. *Étude de l'existence de composés intermédiaires plus riches en azote que SiN₂H₂.* — De tels composés, tétramide Si(NH₂)₄ ou imido-diamide Si(NH)(NH₂)₂ suivant les auteurs (27) (31), seraient instables au-dessus de 0°C et donneraient naissance à la diimide SiN₂H₂ par perte d'ammoniac. Nous avons recherché la possibilité d'existence de tels composés intermédiaires à basses températures.

Une quantité donnée de tétrachlorure est maintenue à — 79° dans une enceinte jaugée où on introduit l'ammoniac jusqu'à saturation. Après réaction, celui-ci est retiré progressivement, l'équilibre étant rétabli entre chaque prélèvement. On peut suivre ainsi, à — 79°, l'extraction de l'ammoniac en fonction de la composition du système SiCl₄ — NH₃. Cette méthode permet de déceler l'existence de composés azotés du silicium autres que SiN₂H₂, puisque le seul ammoniacate du chlorure d'ammonium à cette température NH₄Cl,3NH₃ a une tension de vapeur négligeable. De la quantité d'ammoniac dégagé après retour à la température ambiante, on déduit enfin la composition des produits initialement formés.

L'ammoniac retiré successivement à — 79° et 20° a été exprimé en molécules par rapport à la quantité initiale de tétrachlorure SiCl₄, soit 2,78, 16,52 et 10,51 millimolécules.

— 79°	NH ₃ introduit. . . .	22,60	20,24	20,13
	NH ₃ en excès. . . .	3,68	1,09	1,05
	NH ₃ libéré. . . .	1,03	1,09	1,12
20°	NH ₃ retiré. . . .	11,69	11,89	12,00

On déduit de ces données les quantités d'ammoniac absorbées respectivement à -79° et 20° par molécule de tétrachlorure.

Mol. NH_3 fixé à -79°	18,92	19,15	19,08
Mol. NH_3 absorbé à -79° sous forme de composés stables	17,89	18,06	17,96
Mol. NH_3 absorbé à 20°	6,20	6,17	5,96

La figure 7 montre l'existence de deux paliers de pression au cours de l'extraction de l'ammoniac à -79° ; l'un correspond à l'élimination de l'excès d'ammoniac (pression d'équilibre : 39,8 mm Hg), l'autre débute pour une quantité d'ammoniac correspondant au rapport $\text{NH}_3/\text{SiCl}_4 = 18$.

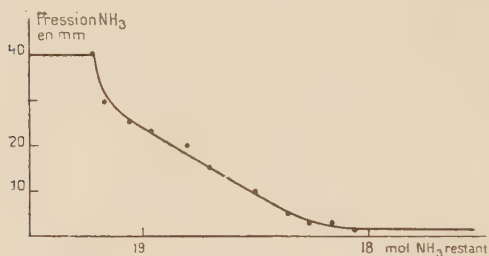


Fig. 7. — Équilibre à -79°C du système NH_3 — SiCl_4 .

Ce dernier équilibre doit être attribué à la dissociation isotherme du triammoniacate $\text{NH}_4\text{Cl}, 3\text{NH}_3$. En effet, les tensions de vapeur de ce composé, données par Fowles et Pollard (32), s'accordent parfaitement avec les valeurs que nous avons notées à différentes températures. De plus, les quantités d'ammoniac dégagé après retour à la température ambiante correspondent uniquement à la décomposition de 4 molécules de cet ammoniacate. L'absorption du gaz NH_3 par le tétrachlorure de silicium à -79° peut donc s'écrire :



En conséquence, la formation de combinaisons définies, plus riches en azote que SiN_2H_2 et stables au-dessous de 0°C , ne se trouve pas justifiée. Nous montrerons ultérieurement que l'équilibre intermédiaire, observé pour des quantités d'ammoniac résiduel comprises entre 18 et 19 molécules, doit être attribué à une *adsorption* de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2 . C'est ce phénomène d'adsorption qui est à l'origine de la divergence entre les conclusions des différents auteurs.

B. — Action de l'ammoniac sur le tétrabromure de silicium Les ammoniacates du bromure d'ammonium.

En 1890, Besson (25) obtenait une combinaison d'addition $\text{SiBr}_4 \cdot 7\text{NH}_3$ en mesurant le volume d'ammoniac absorbé par une quantité connue de bromure de silicium à 20°. Lay (33) puis Pohland (34) ne purent confirmer ce résultat et proposèrent la formation d'un composé de formule $\text{SiBr}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. Ce sont là les seules données relatives à l'action de l'ammoniac sur le tétrabromure de silicium.

1. *La réaction du système $\text{SiBr}_4 - \text{NH}_3$.* — Une quantité donnée de bromure de silicium est introduite dans une enceinte jaugée, refroidie à -79° , en présence d'un excès connu d'ammoniac. Du volume gazeux retiré à la température ambiante on déduit la quantité d'ammoniac absorbé par le tétrabromure. Celle-ci correspond au rapport $\text{NH}_3/\text{SiBr}_4 = 6$.

SiBr_4 millimol . . .	6,180	13,510	6,490	14,240	10,976
$\text{NH}_3/\text{SiBr}_4$. . .	6,048	5,968	5,998	5,966	6,033

Le produit de la réaction est une poudre blanche dont les propriétés sont comparables à celles du produit d'ammonolyse de SiCl_4 . En effet, les diagrammes X ne présentent que les raies du bromure NH_4Br (cub, $a = 4,047 \text{ \AA}$); la réaction d'hydrolyse se produit avec formation de silice et dégagement de deux molécules d'ammoniac (tr. : 1,985; 1,980; 1,972; 1,988; 1,988); l'analyse, enfin, permet de retrouver les résultats de l'absorption de l'ammoniac par SiBr_4 :

Si p. 100	N p. 100	Br p. 100
6,261	18,58	71,29
6,276	18,66	71,08
6,280	18,60	71,41
Moy. : 6,273	18,61	71,26
Calculé : 6,237	18,68	71,05

La solubilité du bromure d'ammonium dans l'ammoniac liquide étant supérieure à celle du chlorure, l'extraction est beaucoup plus rapide : elle est complète après 5 ou 6 lavages à -40°C avec 50 cm³ d'ammoniac. Il est facile de montrer que la substance extraite est du bromure d'ammonium et que tout le brome de SiBr_4 se retrouve sous cette forme ($\text{NH}_4\text{Br}/\text{SiBr}_4$: 3,983; 4,005). En conséquence, l'action de l'ammoniac sur le tétrabromure de silicium peut s'écrire :



2. *Il n'existe pas de combinaisons définies plus riches en azote que SiN_2H_2 .* — La réaction à basse température est étudiée comme précédemment : après avoir abandonné le système pendant 24 heures à -79° , l'ammoniac est extrait à différentes températures en suivant les variations de la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'ammoniac résiduel. Pour un rapport $\text{NH}_3/\text{SiBr}_4 = 18$, on obtient un composé dont les tensions de vapeur à -79° , -50° et -40° sont respectivement 0,5, 12,8 et 31,1 mm Hg (fig. 8). Un tel composé libère 12 molécules d'ammoniac à température ambiante et correspond au triammoniacate du bromure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$. En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'une combinaison définie du silicium, stable à basses températures et plus riche en azote que SiN_2H_2 .

3. *Les ammoniacates du bromure d'ammonium.* — Les isothermes d'extraction de l'ammoniac, représentées sur la figure 8, montrent

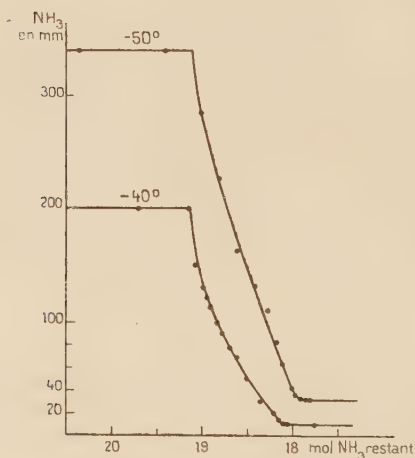


Fig. 8. — Équilibre du système $\text{SiBr}_4 - \text{NH}_3$.

l'existence de deux paliers de pression. L'un correspond à la décomposition du triammoniacate $\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$. L'autre, par contre, ne peut être attribué à la distillation d'un excès d'ammoniac dont les tensions d'équilibre, à mêmes températures, seraient nettement supérieures. Il s'agit donc de la dissociation isotherme d'un ammoniacate du bromure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Br}, x\text{NH}_3$ avec $x > 3$. L'existence d'un tel composé est cependant mal définie.

En 1881, Troost (35) signalait les trois ammoniacates $\text{NH}_4\text{Br}, \text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$ et $\text{NH}_4\text{Br}, 6\text{NH}_3$ en étudiant l'équilibre du système ammoniac-bromure d'ammonium aux températures supérieures à -25°C . Les deux premiers composés ont été retrouvés par Rooze-

boom (36), Kendall et Davidson (37) puis Spacu et Voichescu (38), mais nulle part il n'est question du — 6 ammoniacate. L'existence d'un troisième état d'équilibre semble pourtant justifiée par les récents travaux de Watt et Bride (39) qui mentionnent un système invariant, à -35.5 , pour un rapport $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Br}$ compris entre 3 et 6,3. Nous avons cherché à préciser cet équilibre en étudiant les tensions de vapeur

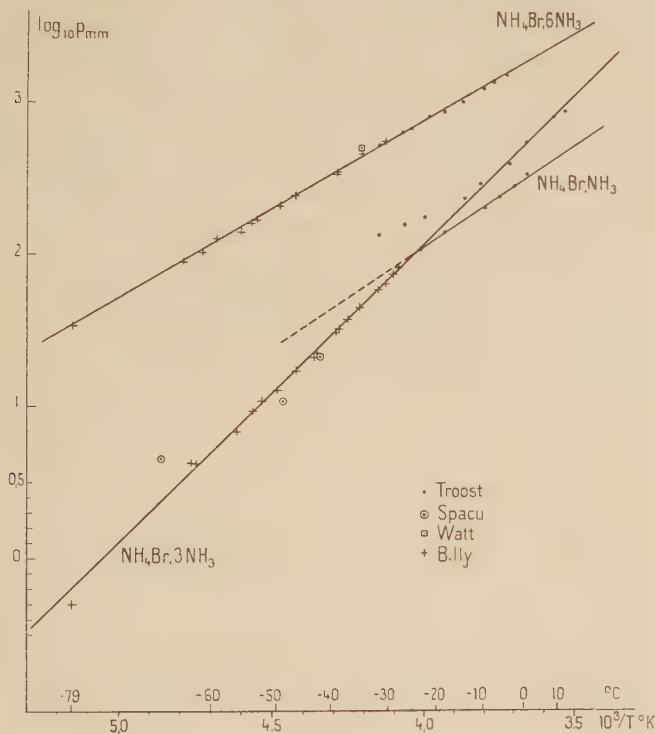


Fig. 9. — Tensions de dissociation des ammoniacates du bromure d'ammonium.

en fonction de la température et en les comparant aux données de Troost. Enfin, nous avons complété le diagramme pression-température du triammoniacate au-dessous de -30° .

Le diagramme 9 résume les résultats obtenus. La linéarité de la représentation ($\log p$; $1/T$), pour des concentrations en ammoniac $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Br}$ comprises entre 3 et 5, démontre la validité de la loi d'Arrhénius. Elle fournit une enthalpie $\Delta H = 5,3$ kcal/g, la formule pratique étant : $\log_{10} p = 7,58 - 1175/T$. Il y a parfaite concordance, à même température, entre les valeurs de p calculées d'après cette relation et

les valeurs expérimentales de Troost attribuées au — 6 ammoniacate. Il s'agit d'un même état d'équilibre. Mais il n'est pas certain qu'il corresponde pour autant à la transformation réversible : $\text{NH}_4\text{Br}, 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Br}, 3\text{NH}_3$. On peut aussi bien admettre, d'après la variance du système, un équilibre entre la solution saturée du triammoniacate et sa vapeur.

La droite représentative des variations de $\log p$ en fonction de $1/T$ relative au triammoniacate montre que nos résultats s'accordent parfaitement avec les données des auteurs antérieurs. On voit de plus que le composé $\text{NH}_4\text{Br}, \text{NH}_3$ ne peut exister au-dessous de -25°C .

En conclusion, il ressort de cette étude que l'action de l'ammoniac sur les tétrahalogénures de silicium conduit à la formation d'une molécule du composé SiN_2H_2 et de 4 molécules d'halogénure d'ammonium :



Le composé SiN_2H_2 , dont nous allons étudier les propriétés, est le seul composé azoté du silicium issu de la réaction, même aux basses températures où l'existence de combinaisons plus riches en azote avait été autrefois annoncée.

CHAPITRE II

La « silicidiimide » SiN_2H_2 .

Le composé SiN_2H_2 est obtenu à l'état pur après lavage à l'ammoniac liquide du produit d'ammonolyse des tétrahalogénures de silicium. Mais, la solubilité du bromure d'ammonium étant beaucoup plus grande que celle du chlorure, il est recommandé d'utiliser le tétrabromure SiBr_4 dans cette préparation. On obtient ainsi une poudre blanche, très fine et très légère, amorphe aux rayons X. Elle est caractérisée par une extraordinaire affinité pour l'eau : 20 à 25 p. 100 sont en effet hydrolysés après quelques minutes de séjour à l'air. Cette réaction d'hydrolyse qui se produit avec formation de silice et dégagement d'ammoniac permet le dosage de ses éléments.

Le silicium est déterminé par gravimétrie de la silice après attaque nitrique 2N. L'azote est dosé à l'état d'ammoniac dans la solution d'hydrolyse ou par distillation en présence de soude. Nos résultats ont été les suivants :

SiBr ₄		SiCl ₄	
P. 100 N	P. 100 Si	P. 100 N	P. 100 Si
48,31	48,73	47,83	48,64
48,61	48,13	48,24	48,70
47,64	48,53	47,94	
48,16		48,08	
48,53			
Moy. : 48,25	48,46	48,02	48,67
Calc. SiN ₂ H ₂ : p. 100 N = 48,22 ; p. 100 Si = 48,31.			

A. — Action de l'ammoniac.

Il est facile de mettre en évidence les caractères exothermique et réversible de la fixation de l'ammoniac. En effet, si l'on introduit un volume connu de ce gaz dans une enceinte jaugée contenant une quan-

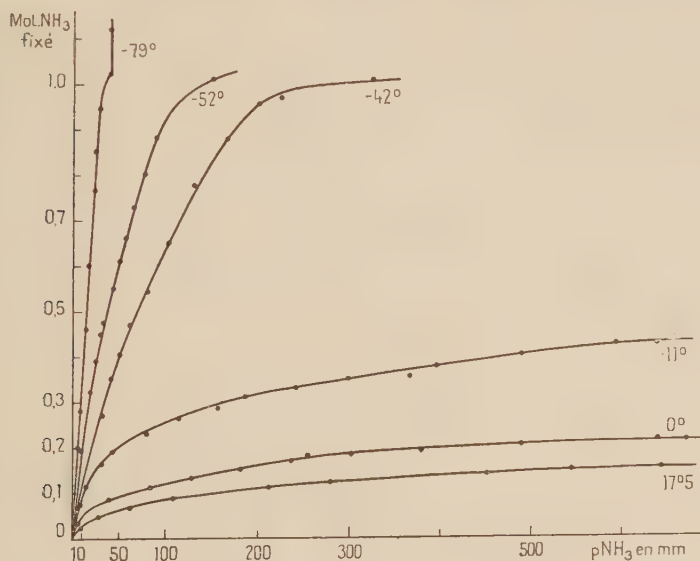


Fig. 10. — Adsorption de l'ammoniac par le composé SiN₂H₂.

tité donnée du composé SiN_2H_2 , on note une absorption rapide accompagnée d'un dégagement de chaleur. Par extraction sous vide du gaz NH_3 , on observe au contraire un refroidissement très net. Ces phénomènes sont reproductibles et l'ammoniac fixé, à une même température et pour une même quantité de substance, n'est fonction que de la pression.

La fixation de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2 correspond à un système divariant puisque la concentration en ammoniac est déterminée pour des valeurs arbitraires de la température et de la pression. Ce système du second ordre comporte donc deux phases à l'équilibre et il ne peut y avoir formation d'une nouvelle phase solide correspondant à une combinaison définie autre que SiN_2H_2 . Nous avons étudié les quantités d'ammoniac fixé en fonction de la pression à différentes températures et montré qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption.

Nos essais, effectués à $17^{\circ}5$, 0° , -11° , -42° , -52° et -79°C , sont résumés par la figure 10. La branche verticale de l'isotherme -79° correspond à la condensation d'un excès d'ammoniac, la formation d'une nouvelle phase à l'équilibre entraînant la monovariance du système.

Les transformées logarithmiques des trois isothermes -52° , -42° et -11° sont représentées par des droites sensiblement parallèles. La fixation de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2 obéit donc à la loi de Freundlich, laquelle cesse d'être valable aux fortes pressions où il y a saturation de la surface adsorbante et aux températures élevées (0° et $17^{\circ}5$) où la fraction gazeuse adsorbée devient proportionnelle à la pression. On vérifie de plus que la température critique du phénomène coïncide avec la température critique d'adsorption de l'ammoniac (133°).

En conclusion, l'étude du système $\text{SiN}_2\text{H}_2 - \text{NH}_3$ montre qu'il ne peut exister de combinaison définie plus riche en azote que SiN_2H_2 . La fixation d'une molécule d'ammoniac à basse température correspond, en effet, à une adsorption limite qui doit être interprétée comme la saturation de tous les groupements polaires du composé SiN_2H_2 . La formule symétrique diimide $\text{HN}=\text{Si}=\text{NH}$ ne paraît donc pas justifiée, la représentation cyanamide $\text{NSi}-\text{NH}_2$ étant seule compatible avec ce phénomène.

B. — Décomposition thermique.

Par chauffage de la « silicidiimide » en atmosphère d'azote à 900° , Blix et Wirbelauer (28) ont obtenu un produit blanc non hydrolysable, de formule $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$. Selon les auteurs, la décomposition $2\text{SiN}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ devrait se poursuivre aux températures supérieures avec dégagement d'ammoniac et formation du nitrure Si_3N_4 . Sur ces seules données, le composé SiN_2H_2 est considéré comme un

corps très stable ne se décomposant qu'à hautes températures (de 900° à 1100° suivant les auteurs). Il paraît cependant inexact de lui attribuer une telle stabilité puisque sa thermolyse au-dessous de 900° n'a jamais été étudiée.

1. *Appareillage et méthode expérimentale.* — L'enceinte réactionnelle est constituée par un tube de silice relié à un manomètre à mercure. Une boule jaugée G permet l'étalonnage de l'appareil, l'admission ou le prélèvement des gaz. L'échantillonnage des produits à l'abri de l'air est réalisé de la façon suivante : une ampoule tarée, remplie d'imide et pesée, est adaptée à l'orifice latéral du rodage A par un tube de caoutchouc. Celui-ci permet l'écoulement de la poudre dans la nacelle, l'ensemble AB étant séparé du montage pyrex. Le tube de silice est alors coiffé rapidement par le rodage B. Après transvasement de la nacelle, remise en place du tube en F et établissement du vide dans l'appareil, la pesée de l'ampoule permet de déterminer la quantité de substance utilisée.

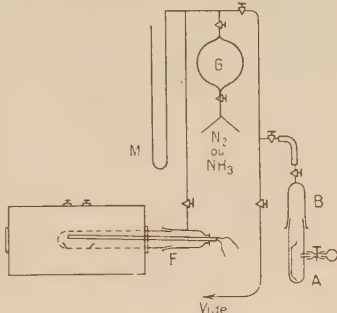


Fig. 11.

La pyrolyse sous vide du composé SiN_2H_2 est suivie par mesure des variations de pression en fonction du temps, la transposition des résultats en molécules gazeuses étant réalisée grâce à un étalonnage préalable de l'appareil selon la technique exposée au début de ce travail. Lorsqu'on opère en atmosphère d'azote, l'ammoniac dégagé est fixé par l'acide sulfurique concentré d'une nacelle placée à l'extrémité du rodage F. Pour éviter sa dissociation avant d'être absorbé, la température de réglage est obtenue avec une vitesse de chauffe de $150^{\circ}/\text{heure}$. Après l'essai, le dégagement d'ammoniac est déterminé par alcalimétrie et contrôlé par la perte de poids et l'analyse du produit de pyrolyse.

2. *Décomposition en atmosphère d'azote.* — Nos résultats ont été résumés dans le diagramme de la figure 12.

Le dégagement d'ammoniac, qui est indépendant de la pression, peut être représenté par une fonction linéaire de la température dans l'intervalle $75^{\circ}\text{--}540^{\circ}$. Aux températures supérieures, on obtient un palier de décomposition $\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 0,675$. Le seul terme stable de la pyrolyse du composé SiN_2H_2 à l'état pur a donc pour formule Si_3N_4 . On l'obtient en passant par une série de produits intermédiaires issus

de désamminations successives. En conséquence, la formation du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, que Blix et Wirbelauer affirmaient avoir isolé à 900° , ne peut être confirmée.

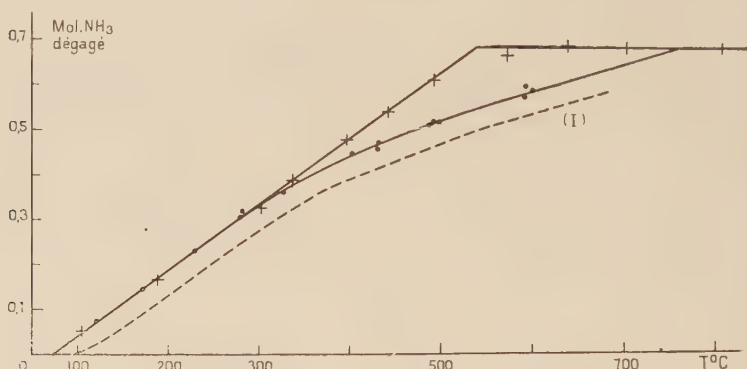


Fig. 12. — Décomposition isotherme de SiN_2H_2 .
 + en atmosphère d'azote
 . en présence d'ammoniac

3. Décomposition isotherme en présence d'ammoniac. — Elle conduit au même produit final, mais au voisinage de 750° seulement. La courbe de dégagement de l'ammoniac est semblable à celle obtenue en ascension linéaire de températures [(I), fig. 12]. Elle s'en déduit par une translation suivant l'axe des ordonnées qui traduit bien les phénomènes observés. En effet, le dégagement isotherme de l'ammoniac débute rapidement et paraît se stabiliser pour une valeur définie par la courbe (I) ; la décomposition se poursuit alors lentement pendant une vingtaine d'heures.

On serait tenté de croire que ce ralentissement est le résultat d'un équilibre entre le produit formé, l'ammoniac et le composé SiN_2H_2 .

Cependant,

- il n'y a pas réabsorption de l'ammoniac au refroidissement,
- la décomposition est indépendante de la pression du gaz NH_3 ,
- les produits de pyrolyse jusqu'à 300° sont stables sous vide.

La désammination du composé SiN_2H_2 est donc *irréversible* mais elle est gênée par la présence de l'ammoniac aux températures supérieures à 300° . Les produits de pyrolyse sont alors instables sous vide et la décomposition se poursuit lentement jusqu'au terme stable obtenu en atmosphère d'azote à même température. Ce phénomène est certainement lié à un changement du mécanisme de la désammination.

4. *Les produits de pyrolyse* ont l'aspect du composé initial SiN_2H_2 et sont tous amorphes aux rayons X. Les premiers termes sont très hydrolysables et sensibles à la moindre humidité de l'air. Leur stabilité croît avec la température et la réaction d'hydrolyse devient de plus en plus lente. Pour une composition N/Si voisine de 1,5 il n'est même plus possible de doser complètement l'azote par distillation en présence de soude; on doit faire appel à l'attaque sulfurique suivant Kjeldahl. Enfin, l'azote de Si_3N_4 n'est déterminé pratiquement que par combustion à l'aide du mélange $\text{CrO}_4\text{Pb} - \text{PbO}$.

Pour montrer les variations de la stabilité de ces composés, nous avons rapporté ci-dessous les résultats du dosage de l'ammoniac formé par hydrolyse à température ambiante.

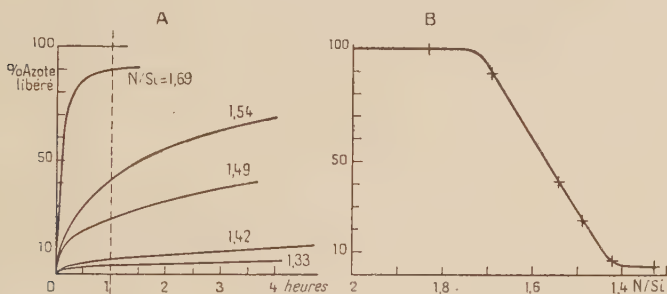


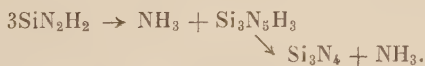
Fig. 13. — Hydrolyse à 20° des produits de pyrolyse de SiN_2H_2 .

La fraction de l'azote libéré en fonction du temps et de la composition N Si des produits de pyrolyse est représentée par la figure 13_A. La courbe 13_B correspond à la transposition de ces résultats pour une durée d'hydrolyse de 1 heure. Elle montre l'existence de deux séries de composés :

1° $\text{SiN}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{SiN}_{1,7}\text{H}$: les variations de la composition n'ont aucune influence sur la vitesse d'hydrolyse.

2° $\text{SiN}_{1,7}\text{H} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$: l'affinité pour l'eau diminue proportionnellement avec les teneurs en azote et en hydrogène.

Ces résultats paraissent justifier les conclusions du précédent paragraphe, selon lesquelles le mécanisme de la désammination subit un changement pour un dégagement d'ammoniac NH_3 , $\text{SiN}_2\text{H}_2 = 0,33$, soit pour un produit de composition $\text{Si}_3\text{N}_5\text{H}_3$. La désammination du composé SiN_2H_2 suivrait donc deux processus distincts schématisés par :



En conclusion, le seul terme stable de la pyrolyse du composé SiN_2H_2 à l'état pur est un produit exempt d'hydrogène dont la formule est analogue à celle du nitrure Si_3N_4 , préparé par action directe de l'azote sur le silicium. Il est cependant amorphe aux rayons X et chimiquement moins stable. On peut l'obtenir en courant d'azote à 550° par une série de produits intermédiaires dont la composition est une fonction linéaire de la température dans l'intervalle 75° - 540° . Ces composés sont tous amorphes aux rayons X. On est donc en présence d'édifices cristallins mal organisés et certainement complexes : polyamides ou imides sous forme de chaînes ou de cycles. Il est difficile, dans ces conditions, de considérer le terme initial de la thermolyse comme une molécule simple à représentation diimide $\text{HN}=\text{Si}=\text{NH}$ ou même cyanamide $\text{NSi}-\text{NH}_2$. Seule une formule condensée $(\text{SiN}_2\text{H}_2)_x$ peut sûrement lui être attribuée, la représentation la plus probable, compatible avec les résultats de l'adsorption de l'ammoniac, étant $\left[\begin{array}{c} -\text{N}=\text{Si}- \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_x$.

C. — Action du gaz chlorhydrique.

L'action du gaz chlorhydrique n'est connue que par les seules expériences de Blix et Wirbelauer (28) qui ont obtenu un chlorhydrate $\text{SiN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$. L'existence d'une telle combinaison paraît cependant douteuse. Elle n'a jamais, en effet, été confirmée et sa formule est établie sur les seuls résultats du dosage du chlore.

1. *Réaction à température ambiante.* — Dans une enceinte jaugée (fig. 6), contenant une quantité donnée du composé SiN_2H_2 sous vide, on introduit un volume connu de gaz chlorhydrique très sec préparé par action de SO_4H_2 sur NH_4Cl . L'évolution de la réaction en fonction du temps est suivie par variation de pression. La mesure du volume gazeux après équilibre, la pesée et l'analyse des résidus solides permettent de déterminer la nature et la composition des produits formés.

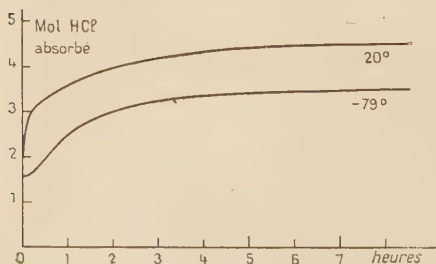


Fig. 14. — Action du gaz HCl sur le composé SiN_2H_2 .

La réaction est exothermique et débute violemment, la quantité de gaz chlorhydrique fixé étant supérieure à celle prévue par la formation du composé $\text{SiN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Elle évolue ensuite très lentement pendant 3 jours environ et l'équili-

bre obtenu correspond à une absorption de 5 molécules gazeuses. Pour une prise d'essai de 175 mg du composé SiN_2H_2 nous avons ainsi observé, en 73 heures, une variation de volume de 267 cm^3 , soit $\text{HCl}/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 4,98$. L'augmentation de poids (85,2 p. 100) était très inférieure à celle évaluée d'après la fixation du gaz HCl . De plus, l'examen aux rayons X et l'analyse chimique ont montré que le produit de la réaction était uniquement du chlorure NH_4Cl .

Anal : Tr. p. 100 : N, 25,93 ; Cl, 66,13. — Calc. : N, 26,19 ; Cl, 66,28.

Le silicium a donc été éliminé au cours de la réaction, sous forme d'un composé volatil ne contenant pas d'azote, puisque ce dernier est retrouvé à l'état de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 2,022$). Nous avons pu montrer par condensation des gaz résiduels qu'il s'agissait du tétrachlorure de silicium (fusion : — 70°, composition Cl Si : 4,05). En conséquence, la réaction à température ambiante peut s'écrire :



2. *Réaction à basse température.* — A — 79°, la tension de vapeur du tétrachlorure SiCl_4 étant négligeable, la variation du volume gazeux représente alors la quantité de gaz HCl réellement absorbé. La réaction débute par une fixation instantanée de gaz chlorhydrique dans le rapport $\text{HCl}/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 1,5$ tr. : 1,57 ; 1,49 ; 1,53). L'absorption est ensuite extrêmement lente.

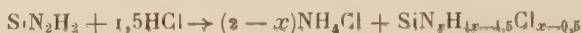
On peut mettre en évidence la formation du tétrachlorure SiCl_4 en éliminant l'excès de gaz HCl à — 79°, puis en portant le système à la température ambiante. Le volume gazeux recueilli correspond alors à celui du tétrachlorure évalué à partir des données analytiques. La réaction est cependant très lente puisque 35 p. 100 seulement du silicium sont transformés en SiCl_4 après 24 heures. L'examen aux rayons X montre enfin que le produit contient du chlorure d'ammonium.

En résumé, la réaction du système SiN_2H_2 — HCl s'effectue en deux temps : une absorption instantanée de 1,5 mol. HCl par mol. SiN_2H_2 , puis une fixation de gaz chlorhydrique d'autant plus lente que la température est plus basse.

3. *Mécanisme du premier temps de la réaction.* — On peut isoler le produit formé à condition d'opérer à basse température et d'éliminer rapidement l'excès de gaz chlorhydrique. L'augmentation de poids correspond au rapport $\text{HCl}/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 1,5$ et on retrouve la totalité des éléments entrés en réaction. Il n'y a donc pas formation de tétrachlorure SiCl_4 .

Le produit obtenu est stable sous vide, à température ambiante, et a l'aspect du composé initial SiN_2H_2 . Il est constitué par un mélange de chlorure d'ammonium et d'un composé silicié amorphe aux rayons X.

Celui-ci s'hydrolyse rapidement (fig. 15_I) avec formation de silice et dégagement d'une quantité d'ammoniac définie par l'expression $(N-Cl)/Si=0,5$. La réaction peut donc s'écrire, en donnant une valeur arbitraire x à l'expression de l'azote dans ce composé :



la condition $4x - 4,5 \geq 0$ entraîne :

$$2 \geq x \geq 1,13 \quad NH_4Cl \leq 0,87.$$

Nous avons étudié les produits obtenus pour des quantités de gaz chlorhydrique introduit $HCl/SiN_2H_2 < 1,5$ (0,4 et 1,3). L'analyse aux rayons X montre que le chlorure d'ammonium se forme dès le début

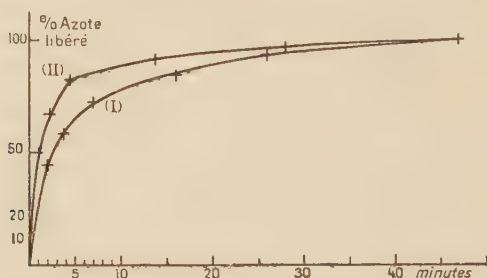
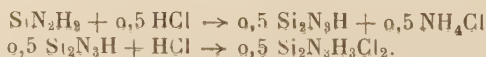


Fig. 15. — Hydrolyse des produits de chloruration de SiN_2H_2 .
(I) : $HCl/SiN_2H_2 = 1,5$. — (II) : $HCl/SiN_2H_2 = 1,3$.

de la réaction. On doit donc écarter l'existence d'un chlorhydrate du composé SiN_2H_2 . De plus, l'évolution de la réaction d'hydrolyse (fig. 15_{II}) révèle la présence de deux composés siliciés dont le plus stable paraît être le dérivé chloré $SiN_xH_{4x-4,5}Cl_{x-0,5}$ défini précédemment. Celui-ci se forme donc à partir d'une combinaison intermédiaire dont l'hydrolyse n'est pas immédiate et qui doit être considéré, de ce fait, comme un produit de désamination de SiN_2H_2 . Dans ces conditions, il est normal de penser que le premier temps de la chloruration est le résultat des deux réactions partielles :



Nous montrerons ultérieurement qu'un tel mécanisme est parfaitement justifié puisque la chloruration ménagée de SiN_2H_2 permet d'isoler ces deux phases de la réaction. Il est difficile de définir la nature de la combinaison $Si_2N_3H_3Cl_2$ ainsi formée. Nous pouvons cependant

préciser qu'il ne s'agit pas uniquement d'un chlorhydrate du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, la présence d'un seul groupement $=\text{NH}$ étant incompatible avec la fixation de 2 mol. HCl .

4. *Mécanisme du second temps de la réaction.* — La formation de SiCl_4 est toujours accompagnée d'un changement d'aspect des résidus solides. Ceux-ci ont une consistance pâteuse, à la température ordinaire, comme s'ils avaient subi un début de fusion. On pourrait penser que ce phénomène est lié à la présence du tétrachlorure. Cependant, l'aspect semi-liquide des produits formés n'est pas modifié après extraction sous vide de SiCl_4 . Il disparaît au contraire par refroidissement du système au-dessous de -40° ou lorsque la chloruration est totale. Il se forme donc un composé intermédiaire, liquide de faible tension de vapeur à la température ambiante, et dont la température de fusion est de l'ordre de -40° . Un tel composé est extrêmement sensible à l'humidité de l'air qui réagit avec dégagement de gaz chlorhydrique; sa décomposition par l'eau est instantanée.

L'analyse ne permet pas de déterminer directement la composition de ce produit intermédiaire toujours accompagné de chlorure d'ammonium. On peut tout au plus le représenter par une formule condensée $\text{SiN}_x\text{Cl}_{x-a}$, l'expression $a = (\text{Cl} - \text{N})/\text{Si}$ étant seule évaluée par dosage de l'acide chlorhydrique dans la solution d'hydrolyse. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temp. réaction $^\circ\text{C}$. .	-79	20	20	20
SiCl_4 formé p. 100. . .	35,0	51,9	79,1	100
P. 100 Si	13,1	9,6	4,6	0
P. 100 N	20,1	19,9	21,95	25,93
P. 100 Cl	62,4	64,7	67,95	66,16
N/Si	3,077	4,157	9,567	
Cl/Si	3,774	5,339	11,618	
Phase siliciée	$\text{SiN}_x\text{Cl}_{x+0,7}$	$\text{SiN}_x\text{Cl}_{x+1,18}$	$\text{SiN}_x\text{Cl}_{x+2,05}$	

On voit que la différence entre les quantités de chlore et d'azote liés au silicium dans les résidus de la réaction n'est pas constante. Il faut donc admettre la présence de deux composés siliciés hydrolysables dont les teneurs respectives varient au cours de la chloruration. L'étude des variations de $y = (\text{Cl} - \text{N})/\text{Si}$ en fonction du tétrachlorure de silicium formé (fig. 16) permet de préciser la nature de ces composés.

Les points expérimentaux sont alignés sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est $y_0 = -0,4$. La quantité d'ammoniac libéré par hydrolyse du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$ étant donnée par l'expression $(\text{N} - \text{Cl})/\text{Si} = 0,5$, on peut en conclure que le tétrachlorure SiCl_4 n'apparaît qu'au second temps de la réaction.

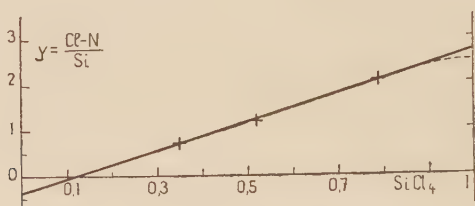
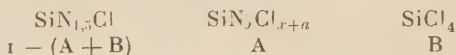


Fig. 16.

Soient A et B les quantités de composé intermédiaire et de tétrachlorure formés à un instant donné, la fraction résiduelle $1 - (A + B)$ correspondant à la combinaison $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$:



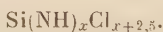
La différence entre le chlore et l'azote liés au silicium dans les résidus s'écrit :

$$y = \frac{Aa - 0,5[1 - (A + B)]}{1 - B} = (a + 0,5) \frac{A}{1 - B} - 0,5.$$

Au cours de la réaction, A est toujours positif puisque la formation de SiCl_4 est liée à la présence du composé intermédiaire. La valeur de $1 - (A + B)$ tend donc vers zéro lorsque B tend vers 1. A la limite, nous avons $A = 1 - B$, ce qui entraîne $y = a$. En conséquence, l'extrapolation pour $B = 1$ de la courbe représentative des variations de y permet d'évaluer a. On en déduit la formule du composé intermédiaire avec $a \leq 2,7$:



Sous cette forme, il y a similitude frappante avec l'hexachlorodisilazane $\text{Si}_2(\text{NH})\text{Cl}_6$ trouvé par Schumb et Towle⁽⁴⁰⁾ dans les produits d'ammonolyse partielle du tétrachlorure de silicium. Celui-ci s'écrit en effet avec $x = 0,5$:



C'est un liquide de faible tension de vapeur qui bout à 34°C sous 2 mm Hg et dont la température de fusion est -50° . Le composé intermédiaire correspond donc à l'hexachlorodisilazane.

Pour évaluer la quantité d'hexachlorodisilazane à un instant donné, nous considérons que l'expression y est une fonction linéaire de B :

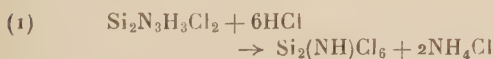
$$y = \frac{3A}{1-B} - 0,5 = KB + y_0$$

soit :

$$A = (1-B) \left(\frac{KB}{3} + \frac{y_0 + 0,5}{3} \right).$$

Les valeurs $y_0 = -0,4$ et $K = 3,1$ étant données par les caractéristiques de la droite représentée figure 16, il est alors possible de calculer A en fonction de B et, d'une façon générale, de déterminer les quantités respectives des produits formés au cours de la réaction (fig. 17). On retrouve ainsi les résultats d'analyse obtenus précédemment pour des fractions de tétrachlorure SiCl_4 : 0,35, 0,52, et 0,79.

Il est remarquable que les teneurs relatives des différents composés soient indépendantes de la température pour un même degré d'avancement de la réaction. Il faut donc admettre que les réactions partielles :



et

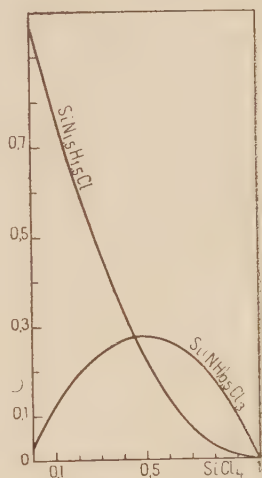
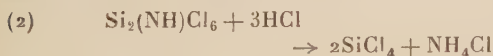


Fig. 17.

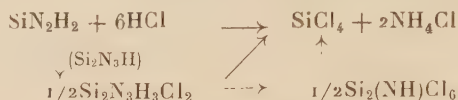
ont même énergie d'activation. Autrement dit, la formation du tétrachlorure à partir de $\text{Si}_2(\text{NH})\text{Cl}_6$ et celle de ce composé à partir de $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$ suivent des processus identiques. On peut en conclure que l'hexachlorodisilazane subit une décomposition partielle :



et que l'équilibre est déplacé dans le sens de la réaction (1), en présence d'un excès de gaz chlorhydrique. Un tel mécanisme est d'autant plus vraisemblable que Stock et ses collaborateurs (41) ont montré que le terme homologue avec l'oxygène, l'hexachlorodisiloxane, subit une décomposition partielle de même nature :



En résumé, les différentes étapes de la chloruration du composé SiN_2H_2 peuvent être schématisées de la façon suivante :



Les composés ainsi formés sont représentés par une même formule condensée : $\text{SiN}_x\text{H}_x\text{Cl}_{4-2x}$, où x prend successivement les valeurs 2, 1,5, 0,5 et 0.

5. *Mécanisme de l'ammonolyse du tétrachlorure SiCl_4* . — L'action du gaz chlorhydrique sur le composé SiN_2H_2 permet d'envisager le mécanisme de l'ammonolyse du tétrachlorure de silicium sous un angle nouveau. En effet, cette réaction peut être rapprochée de la chloruration de SiN_2H_2 avec formation de SiCl_4 . La similitude est d'autant plus frappante que le premier terme de l'ammonolyse, l'hexachlorodisilazane, correspond au stade ultime de la formation de SiCl_4 au cours de la réaction du système $\text{HCl} - \text{SiN}_2\text{H}_2$. Les deux réactions suivent sans nul doute un mécanisme analogue, mais dans un ordre inverse. On peut en conclure que la formation de SiN_2H_2 par ammonolyse du tétrachlorure est le résultat d'un enrichissement en azote, après neutralisation du terme intermédiaire $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$, et non d'une désamination de composés plus riches en azote.

En définitive, le système $\text{SiCl}_4 - \text{SiN}_2\text{H}_2$ est régi par les lois de l'équilibre chimique, la réaction évoluant dans le sens de la formation de SiN_2H_2 en présence d'ammoniac ou en sens contraire avec un excès de gaz chlorhydrique. Tout porte à croire que l'influence du chlorure d'ammonium simultanément formé doit être prépondérante aux températures où celui-ci est dissocié.

CHAPITRE III

Décomposition thermique du produit de la réaction entre l'ammoniac et les tétrahalogénures de silicium.

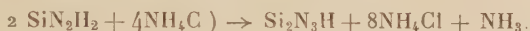
Par chauffage du produit d'ammonolyse de SiCl_4 en courant d'hydrogène au rouge sombre, Schützenberger (3) avait obtenu, en 1879, un composé de formule $\text{Si}_8\text{N}_{10}\text{Cl}_3$ ou (24) $\text{Si}_5\text{N}_6\text{Cl}_2$ qu'il supposait formé dès la température ordinaire. Toutefois, les travaux récents de Lang (42) ont montré d'une façon formelle l'existence d'une réaction secondaire,

au cours de la pyrolyse, entre le chlorure d'ammonium et le produit silicié. Nous avons étudié la stabilité du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$, formé dans ces conditions, afin de comparer le produit de sa thermolyse au nitrure obtenu à partir du composé SiN_2H_2 à l'état pur.

A. — Mécanisme de la réaction du système $\text{NH}_4\text{X} - \text{SiN}_2\text{H}_2$.

Existence du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Br}$.

1. *Interprétation de Lang.* — Dans l'intervalle de températures 80° - 150° , l'auteur observe un dégagement d'ammoniac qu'il attribue à la désamination du composé SiN_2H_2 :



Aux températures supérieures, le chlorure NH_4Cl se sublime puis réagit à l'état dissocié sur le composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$:



Il est alors possible, par action de masse, de déplacer l'équilibre dans un sens ou dans l'autre et de purifier le composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ par chauffage en courant d'ammoniac. Selon l'auteur, le chlorhydrate prenant naissance par action du gaz chlorhydrique sur ce composé à température ambiante ($\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}, \text{HCl}$) est de même nature que celui formé au cours de la pyrolyse.

2. Étude du premier temps : réaction du système $\text{SiN}_2\text{H}_2 - \text{NH}_4\text{X}$.

On chauffe 612,6 mg du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ en atmosphère d'azote pendant 5 jours à 110°C . Le produit obtenu accuse une perte de poids de 20 mg correspondant exactement à la quantité d'ammoniac dégagé : $\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 0,522$.

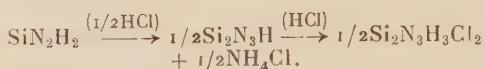
Il faut donc admettre que la désamination du composé SiN_2H_2 est catalysée par le chlorure d'ammonium puisqu'en l'absence de ce dernier (Cf. fig. 12), le dégagement d'ammoniac, à même température, est très inférieur à celui prévu par la transformation :



L'étude de l'absorption du gaz HCl par le produit de pyrolyse ($\text{Si}_2\text{N}_3\text{H} + 8\text{NH}_4\text{Cl}$) permet d'explicitier le rôle du chlorure d'ammonium dans la formation du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$. Un échantillon de 245,7 mg du mélange précédent, initialement sous vide, est soumis à l'action d'une quantité donnée de gaz chlorhydrique. La réaction est exothermique et débute rapidement mais l'absorption se ralentit par la suite. Après 7 heures environ à 20° , elle tend vers une limite : $\text{HCl}/\text{Si}_2\text{N}_3\text{H} = 2$.

Le composé ainsi formé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$ est identique à celui obtenu par

action directe du gaz HCl sur SiN_2H_2 . On vérifie donc que l'étape primaire de cette réaction est le résultat d'une désamination suivie d'une fixation de HCl :



Il s'ensuit que la formation du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, au premier temps de la pyrolyse, est due à une chloruration ménagée de SiN_2H_2 . S'agit-il d'une désamination catalysée par la formation d'un chlorhydrate intermédiaire instable ? Il faudrait supposer, dans ce cas, qu'un tel composé est encore instable à basse température puisque l'action du gaz chlorhydrique à -79° est instantanée. Il paraît plus vraisemblable d'admettre une dépolymérisation de SiN_2H_2 , suivie d'une condensation aux dépens des radicaux $-\text{NH}_2$. Ce processus n'est pas affecté par la

température et, d'autre part, la formation du tétrachlorure, au second temps de la réaction du système $\text{HCl} - \text{SiN}_2\text{H}_2$, implique nécessairement une dépolymérisation initiale de la molécule SiN_2H_2 .

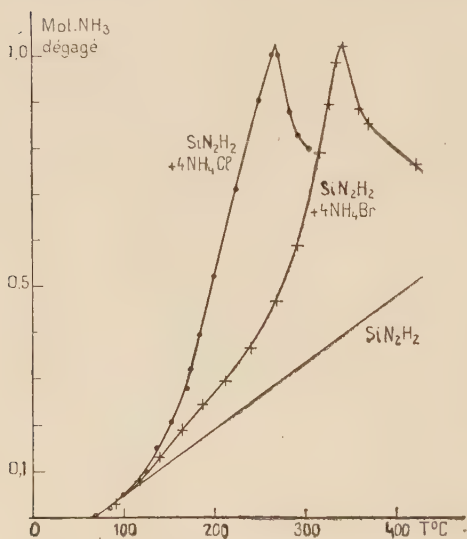


Fig. 18. — Thermolyse sous vide du mélange $4\text{NH}_4\text{X} - \text{SiN}_2\text{H}_2$.

3. *Second temps : la réaction du système $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H} - \text{NH}_4\text{X}$* — La pyrolyse sous vide du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{X}$ a été étudiée en ascension linéaire de températures de $150^\circ/\text{heure}$, les pressions d'ammoniac étant transposées en molécules gazeuses et les résultats rapportés à la molécule du composé initial SiN_2H_2 . La réaction, qui

débuté par la formation de $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, s'accélère au delà de 150° et 200° en présence respectivement du chlorure et du bromure d'ammonium (fig. 18). Le décalage observé correspond à celui des courbes de tension de vapeur de ces deux composés en fonction de la température. Par suite, le dégagement de l'ammoniac dans ce second temps est dû à l'action de la vapeur de l'halogénure d'ammonium,

Le dégagement maximum est obtenu pour un rapport $\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 1,02$; c'est la quantité d'ammoniac prévue par la formation du chlorhydrate de Lang $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}\cdot\text{HCl}$. On pourrait penser cependant qu'une fraction de ce composé est neutralisée par l'ammoniac ambiant et que le dégagement gazeux ne correspond pas à la valeur réelle. Aussi avons-nous étudié la pyrolyse en courant d'azote, l'ammoniac entraîné étant déterminé directement par titrimétrie. Les résultats obtenus montrent que les valeurs maxima, 1,01 et 0,98 en présence de chlorure et de bromure d'ammonium, restent les mêmes (fig. 19). L'action de la vapeur d'halogénure NH_4X sur le composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ s'écrit donc :



Remarque. — Les composés de ce type doivent être considérés comme des produits de dégradation des dérivés halogénés $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{X}_2$. L'expérience montre en effet que la combinaison $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$, obtenue à température ambiante par action du gaz chlorhydrique sur le premier terme de la pyrolyse $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, perd une mol. HCl par chauffage à $70^\circ\text{--}80^\circ$.

4. *Étude du mécanisme.* — Supposons la vapeur d'halogénure d'ammonium en équilibre avec ses constituants à un instant donné de la sublimation. Nous pouvons écrire, en présence d'un excès de NH_4X solide :

$$(\text{NH}_3)(\text{HX}) = K_c.$$

Si la formation du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$ est liée à cet état d'équilibre, l'évolution de la réaction ne dépend que de la température et de la pression d'ammoniac.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Soit p et α la pression et la fraction dissociée des vapeurs NH_4X à température donnée. La quantité d'halogénure vapeur étant proportionnelle à p , l'évolution de la réaction doit suivre les variations de αp en fonction de la température, puisque l'on peut écrire avec $(\text{NH}_3) = \text{Cte}$:

$$(\text{HX}) = K\alpha p.$$

La vérification de ce mécanisme est seulement réalisable dans le cas du bromure d'ammonium, pour lequel les valeurs de α ont été définies (43). Nous avons comparé ci-dessous la courbe $\alpha p = f(T)$, calculée d'après les données de Smith et Calvert (44), à celle du dégagement d'ammoniac obtenue par pyrolyse en courant d'azote avec une vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{heure}$.

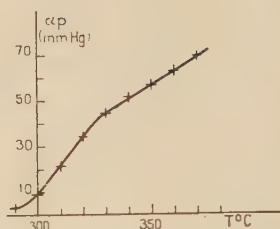
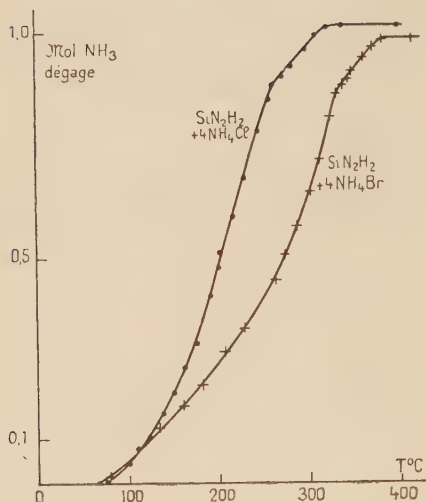


Fig. 20. — Dissociation de NH_4Br en fonction de la température.

Fig. 19. — Pyrolyse du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{X}$ en courant d'azote.

L'allure de ces deux courbes étant la même, on vérifie que le dégagement d'ammoniac est proportionnel à la vitesse de formation de HBr dans les vapeurs du bromure d'ammonium. En particulier, le ralentissement à 330° (calc. : 325°) doit être attribué au coefficient de dissociation α qui est une fonction de la température passant par un maximum 0,378 à 320° . La nature de la réaction avec le chlorure d'ammonium étant la même, on peut affirmer que la fonction $\alpha = f(T)$ présente dans ce cas un maximum à 250° .

INFLUENCE DE LA PRESSION D'AMMONIAC. — En régime isotherme, la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle au dégagement de l'ammoniac puisque le produit $(\text{HX})(\text{NH}_3) = K_c$ reste constant. Elle doit s'annuler lorsque la concentration (HX) atteint une limite correspondant à l'équilibre entre l'ammoniac, le dérivé halogéné et les vapeurs dissociées de NH_4X . L'existence d'un tel état d'équilibre a été vérifiée lors de la pyrolyse de 1,58 g du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$, sous vide à 195° . Le dégagement d'ammoniac, rapide au début, se stabilise en quelques heures pour une pression de 150 mm Hg, bien que la réaction soit incomplète ($\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 0,6$). En portant le système à 208° , on observe un nouveau dégagement correspondant à $\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 0,69$. La pression reste alors constante pendant toute la durée de la sublimation (50 heures), puis l'absorption de l'ammoniac par le produit formé s'effectue très lentement.

En résumé, on confirme l'hypothèse de Lang suivant laquelle la réaction du système $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H} - \text{NH}_4\text{Cl}$ est due à l'action des vapeurs

dissociées du chlorure d'ammonium. Nous avons étendu cette étude au système $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H} - \text{NH}_4\text{Br}$ et montré, dans le cas général, que le produit de la réaction a pour formule $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$. Enfin, nous avons précisé le mécanisme de la formation du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$: c'est une désamination catalysée par l'halogénure NH_4X , dont l'origine paraît être la dépolymérisation de la molécule $(\text{SiN}_2\text{H}_2)_x$.

B. — Préparation des composés du type $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$.

Les conditions optima de préparation sont réalisées par décomposition thermique en atmosphère inerte du mélange $\text{SiN}_3\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{X}$, l'ammoniac dégagé étant fixé par de l'acide sulfurique concentré.

Dans la pratique, on opère sous une pression d'azote de 200 mm Hg, à des températures de 200° pour $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$ et 250° pour $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Br}$. On obtient dans les deux cas une poudre blanche, très fine, amorphe aux rayons X, dont la stabilité à l'air n'est qu'apparente. L'eau réagit en effet avec formation de fumées blanches d'halogénure d'ammonium, suivie d'un dégagement d'ammoniac qui se prolonge pendant plusieurs heures ; à chaud, la décomposition se fait en quelques minutes. Les dosages de l'azote, de l'halogène et de la silice dans la solution d'hydrolyse ont donné les résultats suivants :

	$\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$			$\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Br}$		
	Si	N	Cl	Si	N	Br
Tr. p. 100 :	41,5	30,6	26,1	31,4	23,2	44,0
Calc. p. 100 :	41,4	31,0	26,1	31,2	23,2	44,4

C. — Décomposition thermique de $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$.

Existence des composés du type $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$.

1. — *Essais préliminaires.* — On sait que le dégagement d'ammoniac, obtenu à 325° et 380° par pyrolyse en courant d'azote des mélanges $\text{SiN}_3\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ et $\text{SiN}_3\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Br}$, s'interprète par la formation des composés du type $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$ (Cf. fig. 19). En prolongeant la chauffe au delà de ces températures, on observe, à partir de 425°-450°, un départ de HCl ou de HBr que l'on peut mettre en évidence par le caractère acide des gaz entraînés. Nous avons cherché à déterminer la quantité d'halogène ainsi libéré.

La décomposition étant très lente, il faut chauffer au-dessus de 900° pour réaliser l'expérience en temps convenable. Or, à ces températures,

le gaz bromhydrique se dissocie partiellement et les résultats ne sont valables que dans le cas du système $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$. Ils montrent que les deux tiers seulement de l'halogène du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$ sont récupérés à l'état de gaz chlorhydrique. On pourrait penser que la décomposition est incomplète et que la différence correspond au chlore du produit final. En fait, il ne reste pratiquement plus d'halogène dans le résidu de pyrolyse (*) :

Tr. p. 100 : Si, 58,1 ; N, 38,9 ; Cl, 1,5,

soit :

N/Si : 4,03/3 et Cl/Si : 0,020.

Ce produit a la composition du nitrure Si_3N_4 . Aussi faut-il admettre que le dégagement de gaz chlorhydrique se fait aux dépens d'un composé intermédiaire $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HCl}$, lequel doit se former par décomposition de $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$ avec départ de chlorure d'ammonium seulement.

2. — *Décomposition en régime isotherme.* — La décomposition isotherme du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{X}$ est effectuée, sous une pression

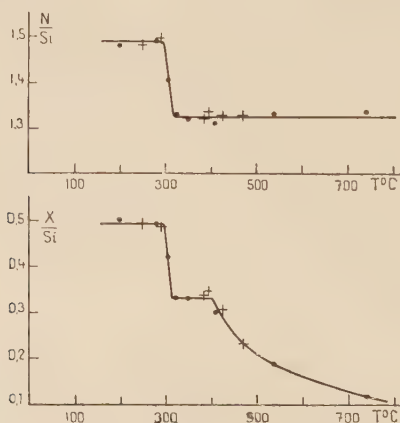


Fig. 21. — Composition des produits de pyrolyse.

+ système : $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Br}$;

• système : $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$.

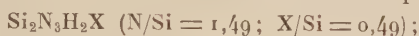
d'azote de 200 mm Hg, en l'absence d'ammoniac (absorption par SO_4H_2 conc). L'appareil utilisé est celui de la figure 11, l'échantillonnage et les pesées à l'abri de l'air étant réalisés suivant la technique habituelle. Une prise d'essai d'environ un gramme est alors portée à la température de réglage avec une vitesse de 150°/heure. Après 36 heures de

(*) En courant d'azote pendant 6 heures à 950°.

chauffe et refroidissement, les résidus de la pyrolyse sont pesés et analysés.

La représentation graphique de l'ensemble de nos résultats permet de définir le mécanisme de la décomposition thermique de $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$. On distingue en effet (fig. 21) :

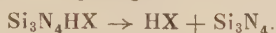
— au-dessous de 300° , la formation d'un composé de formule :



— dans l'intervalle 300° - 400° , un palier intermédiaire correspondant à un composé défini ($\text{N/Si} = 1,325$; $\text{X/Si} = 0,33$). Celui-ci s'obtient avec départ d'azote et d'halogène dans le rapport $\text{N/X} = 1$:



— aux températures supérieures à 400° , une décomposition avec dégagement d'halogénure d'hydrogène :



Le terme final de la pyrolyse est donc le nitrure Si_3N_4 . Dans la pratique, l'élimination de l'halogène étant extrêmement lente, il ne peut être préparé à l'état pur qu'aux environs de 1000° .

3. *Les composés du type $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$.* — Ils sont tous amorphes aux rayons X et ont l'aspect des composés $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$, à partir desquels on peut les obtenir à 300° . Leur réaction d'hydrolyse est cependant moins vive, la décomposition au voisinage de l'ébullition demandant 3 heures. Ces composés ne sont pas des produits d'addition. chlorhydrate ou bromhydrate dont le type de liaison impliquerait une stabilité beaucoup moins grande. Nous pensons, au contraire, que l'halogène est fixé directement au silicium de la molécule comme paraissent le confirmer les expériences suivantes.

Action de l'ammoniac. — Reprenons l'étude de la thermolyse sous vide dans des conditions de températures telles que la combinaison $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$ puisse seule exister. Après sublimation de l'halogénure d'ammonium, on remarque une absorption lente de l'ammoniac par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$, la quantité résiduelle à l'équilibre étant très inférieure à celle prévue uniquement par saturation de l'halogène de ce composé.

N°	Prise d'essai mg	T °C	Temps heures	NH ₃ résiduel cm ³	NH ₃ /SiN ₂ H ₂
1	SiN ₂ H ₂ + 4NH ₄ Cl :				
2	614,4	565	41	10,4	0,340
	570,9	425	73	9,3	0,327
	SiN ₂ H ₂ + 4NH ₄ Br :				
3	870,1	420	79	27,6	0,385

} moy. : 0,35

L'analyse des résidus, après refroidissement puis extraction sous vide de l'ammoniac en excès, permet de vérifier ces résultats.

(Essai n° 1). — Tr. p. 100 : Si, 53,6 ; N, 43,9 ; Cl, 1,8.
N/Si, 4,93/3.

Comparée au dégagement maximum ($\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 1$), la quantité d'ammoniac résiduel montre qu'il y a absorption de $2/3$ mol. NH_3 soit le double de la quantité prévue. On peut donc écrire :



L'existence d'un ammoniacate du nitrure Si_3N_4 étant exclue, il faut admettre que chaque atome d'halogène de la molécule $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$ est remplacé par un groupement $-\text{NH}_2$ en présence d'ammoniac.

Remarque. — L'ammonolyse des composés $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$ avec formation de la molécule $\text{Si}_3\text{N}_5\text{H}_3$ doit être rapprochée de celle des tétrahalogénures SiX_4 : c'est vraisemblablement selon un même mécanisme que se forme SiN_2H_2 par neutralisation du terme intermédiaire $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{X}_2$. *La combinaison $\text{Si}_3\text{N}_5\text{H}_3$ appartient donc à une nouvelle famille de composés azotés du silicium.* On obtient en effet, par chauffage en courant d'azote, un nouveau composé stable jusqu'à plus de 600° qui répond à la formule $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$. C'est ce composé que Lang (42) a mis en évidence par thermolyse du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ en présence d'ammoniac puis refroidissement en courant d'azote. Un tel composé ne fixe qu'une molécule de gaz HCl à la température ordinaire (42). Ses propriétés sont donc bien différentes de celles du produit de même formule obtenu au premier temps de la pyrolyse de $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{X}$.

CHAPITRE IV

Le nitrure Si_3N_4 . Cristallisation à hautes températures.

Le nitrure Si_3N_4 , obtenu à 1000° , est une poudre blanche amorphe aux rayons X, comme tous les composés azotés du silicium issus des tétrahalogénures. Sa stabilité chimique est cependant plus grande. L'eau et les acides dilués sont sans action sur lui, même à chaud. Les lessives alcalines bouillantes l'attaquent mais la dissolution totale est longue ; il en est de même avec l'acide sulfurique concentré. Seuls les procédés d'attaque par voie sèche permettent une décomposition facile de ce nitrure, bien que le gaz chlorhydrique, le chlore et l'ammoniac ne réagissent pas sur lui. Enfin, la combustion par le mélange $\text{CrO}_4\text{Pb} - \text{PbO}$ s'effectue dès 600° avec dégagement d'azote élémentaire.

Ces propriétés se rapprochent de celles du composé de même formule préparé par action directe de l'azote ou de l'ammoniac sur le silicium, bien que ce dernier soit chimiquement plus stable. On peut donc penser que les deux nitrures sont identiques et que leur différence de réactivité est due à un degré de perfection différent du réseau cristallin. Aussi avons-nous cherché à obtenir la cristallisation du « nitrure amorphe » à hautes températures.

Un échantillon de ce nitrure est porté à 1450° , en atmosphère d'azote très sec et exempt d'oxygène, dans l'appareil de la figure 1. Le produit obtenu après 8 heures de chauffe à cette température ne paraît pas avoir subi de transformation. L'analyse aux rayons X permet cependant de mettre en évidence un début de cristallisation. On distingue en effet, sur les diagrammes de poudre, un ensemble de raies de faible intensité correspondant exactement aux raies les plus intenses du spectre de Si_3N_4 . Il suffirait donc de prolonger la durée du recuit à ces températures pour obtenir un corps parfaitement cristallisé.

En conclusion, le terme final de la décomposition thermique du produit d'ammonolyse des tétrahalogénures est identique au nitrure Si_3N_4 issu de la réaction du système silicium-azote à hautes températures.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposé de définir les nitrures de silicium éventuellement formés par synthèse directe et à partir des tétrahalogénures SiX_4 .

I

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude du système silicium-azote. La réaction débute à $1240^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ puis évolue très lentement jusqu'à 1315° ; elle suit une loi logarithmique aux températures supérieures, mais la nitruration n'est complète qu'au delà de 1385° où l'évolution chronométrique est alors linéaire.

Le nitrure Si_3N_4 ainsi obtenu est une poudre blanche, de masse spécifique $3,12\text{ g/cm}^3$. Il est isomorphe du nitrure de germanium Ge_3N_4 et appartient au système orthorhombique de paramètres cristallins :

$$a = 13,14 \text{ \AA}; \quad b = 8,60 \text{ \AA}; \quad c = 7,74 \text{ \AA}.$$

Le nitrure de silicium est caractérisé par une très grande résistance aux agents chimiques. Les lessives alcalines sont sans action sur lui et les acides sulfurique et fluorhydrique concentrés l'attaquent difficilement. Seules des méthodes d'attaque par voie sèche permettent de réaliser pratiquement sa décomposition. Les oxydes métalliques ne réagis-

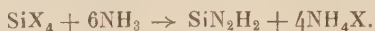
sent qu'à la température de leur dissociation, cette propriété permettant le dosage de l'azote par combustion sous vide au moyen de l'oxyde de plomb ou du bioxyde de sodium.

Nous avons montré, enfin, que les composés Si_2N_3 et SiN , signalés autrefois par Weiss et Engelhardt, ne se forment pas.

II

L'étude de la réaction du système $\text{SiX}_4 - \text{NH}_3$, des composés formés et de leurs désamminations successives en fonction de la température, fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

A) Nous avons d'abord vérifié que l'action de l'ammoniac sur les tétrahalogénures de silicium s'écrit :



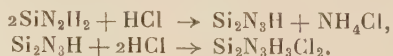
L'étude systématique de cette réaction à basse température a éliminé la possibilité d'existence de composés plus riches en azote que SiN_2H_2 , silicéttétramide $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ ou siliciimidodiamide $\text{Si}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$. Elle a permis par ailleurs de compléter les données relatives aux ammoniacates du bromure d'ammonium.

B) Le composé SiN_2H_2 doit être purifié par lavages à l'ammoniac liquide. Toutefois, la solubilité du bromure d'ammonium étant plus grande que celle du chlorure, il est recommandé d'utiliser le tétrabromure SiBr_4 pour sa préparation. On obtient ainsi une poudre blanche, extrêmement sensible à la moindre humidité et amorphe aux rayons X. Nous avons mis en évidence trois autres propriétés inédites :

1. La fixation réversible de l'ammoniac qui obéit aux lois de l'adsorption, la saturation étant obtenue pour un rapport $\text{NH}_3/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 1$.
2. L'instabilité de la molécule qui se décompose dès 75° avec dégagement irréversible d'ammoniac. Au delà de 550° on obtient un composé azoté, exempt d'hydrogène, de formule Si_3N_4 .
3. L'action du gaz chlorhydrique conduisant à la formation du tétrachlorure de silicium :

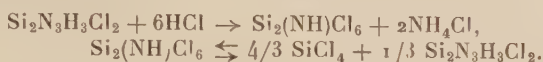


L'étude systématique de la réaction à basse température montre que le tétrachlorure n'apparaît lentement qu'après une fixation instantanée de gaz HCl dans le rapport $\text{HCl}/\text{SiN}_2\text{H}_2 = 1,5$. Cette première phase doit être considérée comme le résultat d'une désammination suivie de la fixation de gaz chlorhydrique sur le produit formé :



Le mécanisme de la chloruration dans le second temps est complexe. Il se forme un composé intermédiaire, liquide de faible tension de

vapeur à 20°, correspondant à l'hexachlorodisilazane $\text{Si}_2(\text{NH})\text{Cl}_6$, et nous avons montré que la formation du tétrachlorure SiCl_4 est liée à la dissociation partielle de ce composé avec régénération de la molécule $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$:

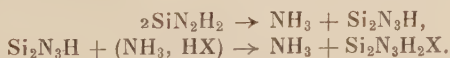


L'action du gaz chlorhydrique sur le composé SiN_2H_2 permet d'interpréter le mécanisme de l'ammonolyse des tétrahalogénures de silicium. Cette réaction se produit en effet dans un ordre inverse de la précédente, comme le montre la présence de l'hexachlorodisilazane dans les résidus d'ammonolyse partielle du tétrachlorure. On en conclut que la formation de SiN_2H_2 est due, non pas à une désammination de composés plus riches en azote, mais à une neutralisation par l'ammoniac du terme intermédiaire $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{X}_2$ suivie d'un enrichissement en azote.

C) Le dernier chapitre de ce travail est consacré à l'influence de l'halogénure d'ammonium sur la décomposition de SiN_2H_2 . Nous avons vérifié la formation du « chlorhydrate » de Lang, $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$, au cours de la pyrolyse du mélange $\text{SiN}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$. Le mécanisme proposé par l'auteur a été développé en suivant l'évolution de la réaction par mesure du dégagement d'ammoniac et en comparant les résultats obtenus à ceux de l'étude du système $\text{SiN}_2\text{H}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$. Il ressort de nos expériences que :

1° la désammination avec formation du composé $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, aux températures inférieures à la température de sublimation de l'halogénure NH_4X , est de même nature que celle envisagée au premier temps de la réaction entre les composés SiN_2H_2 et HCl . Il s'agit là d'une chloruration ou d'une bromuration ménagée entraînant la dépolymérisation de la molécule $(\text{SiN}_2\text{H}_2)_x$;

2° l'halogénure réagit ensuite à l'état dissocié pendant sa sublimation pour donner naissance aux composés du type $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{X}$, lesquels doivent être considérés comme des produits de dégradation du terme intermédiaire $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{X}_2$.



Au-dessus de 300°, la décomposition se poursuit avec départ d'halogénure d'ammonium :



Les dérivés halogénés ainsi formés sont peu sensibles à l'hydrolyse et ne peuvent être considérés comme des produits d'addition $\text{Si}_3\text{N}_4\text{HX}$. Leur neutralisation par l'ammoniac est suivie d'un enrichissement en azote avec formation d'une nouvelle famille de composés azotés dont

le terme initial a pour formule $\text{Si}_3\text{N}_5\text{H}_3$. Leur décomposition aux températures élevées s'écrit :



Le produit final de la thermolyse Si_3N_4 est une poudre blanche non hydrolysable, amorphe aux rayons X, mais qui cristallise lentement en atmosphère d'azote à 1450° . Son diagramme de poudre correspond alors à celui du nitrure obtenu par combinaison directe de l'azote ou de l'ammoniac sur le silicium à hautes températures.

En conclusion, les deux méthodes de préparation envisagées dans cette étude conduisent à un seul nitrure de silicium Si_3N_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. DEVILLE et F. WOEHLER. — *Liebigs ann.*, 1859, **110**, 248.
- (2) A. GEUTHER. — *J. Prakt. Chem.*, 1865, **95**, 424.
- (3) P. SCHÜTZENBERGER. — *C. R.*, 1879, **89**, 644.
- (4) L. WEISS et T. ENGELHARDT. — *Z. anorg. Chem.*, 1910, **65**, 38.
- (5) H. FUNK. — *Z. anorg. Chem.*, 1924, **133**, 67.
- (6) E. FRIEDRICH et L. SITTIG. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **143**, 293.
- (7) C. MATIGNON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **13**, 791.
- (8) W. HINCKE et L. BRANTLEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 48.
- (9) S. I. SATÔ. — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, 1938, **34**, 144.
- (10) A. NASINI et A. CAVALLINI. — *Cong. int. quim. pura apl.*, 1934, 280.
- (11) J.-C. HUTTER. — *Ann. Chim.*, 1953 [3], **8**, 450.
- (12) N. PILLING et R. BEDWORTH. — *J. Inst. Met.*, 1923, **29**, 529.
- (13) W. VERNON, E. AKEROYD et E. STROUD. — *J. Inst. Met.*, 1939, **65**, 301.
- (14) K. BECKER et F. EBERT. — *Z. Physik*, 1925, **31**, 268.
- (15) W. LESLIE, K. CARROLL et R. FISHER. — *J. Metals*, 1952, **4**, 204.
- (16) R. JUZA et H. HAHN. — *Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 125.
- (17) TYOU, VANSTIPHOUT et LACOMBLE. — *Rev. Univ. mines Belg.*, 1956, **12**, 641.
- (18) J. COLLINS et R. GERBY. — *J. Metals*, 1955, **7**, 512.
- (19) P. KLINGER. — *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1931, **5**, 29.
- (20) P. ROCQUET et M. OLETTE. — *Rev. de Métallurgie*, 1952, **49**, 221.
- (21) E. VIGOUROUX. — *Ann. Chim. Phys.*, 1897 [7], **12**, 43.
- (22) M. PERSOZ. — *Ann. Chim. Phys.*, 1830 [2], **44**, 315.
- (23) H. DEVILLE et F. WOEHLER. — *Pogg. Ann.*, 1857, **102**, 317.
- (24) P. SCHÜTZENBERGER et A. COLSON. — *C. R.*, 1881, **92**, 1510.
- (25) A.-J. BESSON. — *C. R.*, 1890, **110**, 240.
- (26) L. GATTERMANN. — *Ber.*, 1889, **22**, 194.
- (27) E. VIGOUROUX et HUGOT. — *C. R.*, 1903, **136**, 1670.
- (28) M. BLIX et W. WIRBELAUER. — *Ber.*, 1903, **36**, 4225.
- (29) F. LENGFELD. — *Ann. Chem.*, 1899, **21**, 531.
- (30) A. STOCK et C. SOMIESKY. — *Ber.*, 1920, **54**, 755.
- (31) A. STOCK et F. ZEIDLER. — *Ber.*, 1923, **56**, 986.

- (32) G. FOWLES et F. POLLARD. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4938.
- (33) E. LAY. — *Inaug. Dissert.*, München, 1910, 17.
- (34) E. POHLAND. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, 294, 265.
- (35) M. L. TROOST. — *C. R.*, 1881, 92, 715.
- (36) H. W. ROOZEBOOM. — *Z. Physik Chem.*, 1888, 2, 460.
- (37) J. KENDALL et J. DAVIDSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 1140.
- (38) G. SPACU et P. VOICHESCU. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, 233, 197.
- (39) G. W. WATT et W. R. MCBRIDE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 1307.
- (40) W. C. SCHUMB et H. TOWLE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 6085.
- (41) A. STOCK, C. SOMIESKY et R. WINTGEN. — *Ber.*, 1917, 50, 1754.
- (42) J. LANG. — *Ann. Chimie*, 1956 [13], 1, 745.
- (43) A. SMITH et R. LOMBARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, 37, 38.
- (44) A. SMITH et R. CALVERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, 36, 1363.

*(Travail effectué au Laboratoire de Chimie Minérale
de l'Institut Catholique, Paris)*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Utilisation de la spectrographie infra-rouge et Raman
à l'étude de la structure des cristaux
de la chimie minérale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

